

AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE

PUSA

BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEGONNEN VON

BERNHARD PRAGER UND PAUL JACOBSON

FORTGEFÜHRT VON

FRIEDRICH RICHTER

EINUNDZWANZIGSTER BAND

HETEROCYCLISCHE REIHE

VERBINDUNGEN MIT 1 CYCLISCH GEBUNDENEM STICKSTOFFATOM
OXY-VERBINDUNGEN OXO-VERBINDUNGEN
OXY-OXO-VERBINDUNGEN

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1935

Mitarbeiter:

GÜNTHER AMMERLAHN
MARGARETE BAUMANN
ERNST BEHRLE
GERTRUD BEREND
JAKOB BIKERMAN
GEORG COHN
OLGA DIETRICH
GUSTAV HAAS
FRITZ HÖHN
HERMANN HOMANN
KONRAD ILBERG
EDITH JOSEPHY
BENNO KÜHN
GERHARD LANGER
KORNELIA LORIA
ELISABETH MATERNE
HERMANN MAYER
WILHELM MERZ
RUDOLF OSTERTAG
KARL OTT
FRITZ RADT
OTTO SACHTLEBEN
DORA STERN
EUGEN WEEGMANN

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1935 by Julius Springer in Berlin.

Printed in Germanv.

Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1942, pursuant to law.

Inhalt.

Dritte Abteilung.

Heterocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

9. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 N).

(Fortsetzung.)

II. Oxy-Verbindungen.

	Seite		Seite
A. Monooxy-Verbindungen.			
1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n+1}ON$ (z. B. α -Pipicolylcarbinol, Conhydrin, Triacetonalamin)	1	3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$	43
2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$	14	4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$	43
2-Oxy- Δ^1 -pyrrolin C_4H_7ON	14	Oxy-Verbindungen C_6H_5ON (Oxypyridine)	43
Nortropin $C_7H_{13}ON$	15	Oxy-Verbindungen C_8H_7ON (z. B. Pyridylcarbinol)	49
Funktionelle Derivate des Nortropins, die nur durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind (z. B. Norhyoscyamin)	15	Oxy-Verbindungen C_7H_9ON (z. B. Picolylcarbinol, Lutidon)	50
Funktionelle Derivate des Nortropins, die durch Veränderung am Stickstoff bzw. am Stickstoff und Hydroxyl entstanden sind	16	Oxy-Verbindungen $C_8H_{11}ON$ usw.	56
1. N-Methylderivat (Tropin) und seine durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstandenen Derivate	16	5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$ (z. B. Oxytetrahydrochinolin)	60
a) O-Alkylderivat des Tropins	18	6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$ (z. B. Indoxyl)	68
b) O-Acylderivate des Tropins (Tropine) (z. B. Acetyltropin, Benzoyltropin, Phthalyltropin, Salicyltropin)	18	7. Monooxy-Verbindungen	
c) Tropoyltropin: Hyoscyamine und Atropin	24	$C_nH_{2n-11}ON$	77
d) Weitere Tropine (z. B. Tartyltropin)	31	2-Oxy-chinolin (Carbostyryl) C_8H_7ON	77
2. Weitere, durch Veränderung am Stickstoff entstandene funktionelle Derivate des Nortropins (z. B. N-Methyl-tropiniumhydroxyd, N-Benzoyl-nortropin)	33	4-Oxy-chinolin	83
Substitutionsprodukte des Nortropins	38	5-Oxy-chinolin	84
Norpseudotropin $C_8H_{13}ON$ mit Pseudotropin	38	6-Oxy-chinolin	85
Oxy-Verbindungen $C_8H_{13}ON$ (z. B. Granatolin) usw.	41	7-Oxy-chinolin, 8-Oxy-chinolin	91
		x-Oxy-chinolin-Derivate	100
		1-Oxy-isochinolin (Isocarbostyryl)	100
		3-Oxy-isochinolin usw.	101
		Oxy-Verbindungen $C_{10}H_9ON$ (z. B. Chinaldon, Lepidon)	103
		Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$ (z. B. Chinaldylcarbinol)	114
		Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{13}ON$	118
		Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{15}ON$ usw.	121
		8. Monooxy-Verbindungen	
		$C_nH_{2n-13}ON$ (z. B. Phenylpyridylcarbinol)	123
		9. Monooxy-Verbindungen	
		$C_nH_{2n-15}ON$ (z. B. Oxystilbazol)	128
		10. Monooxy-Verbindungen	
		$C_nH_{2n-17}ON$ (z. B. Phenanthridon)	132

	Seite
11. Monoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-19}ON$ (z. B. Oxyphenyl- chinolin, „Flavenol“, Apocinchen)	137
12. Monoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-21}ON$ (z. B. Diphenyl- pyridylcarbinol)	149
13. Monoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-28}ON$ (z. B. Oxybenzo- acridin)	151
14. Monoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-25}ON$ (z. B. Oxyphenyl- acridin)	155
15. Monoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-27}ON$	157
16. Monoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-29}ON$	158
17. Monoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-31}ON$	159
18. Monoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-37}ON$	159

B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+1}O_2N$.	159
2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$.	160
3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$. (z. B. Dioxypyridin, Dioxypicolin)	160
4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$.	168
5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.	169
6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ (z. B. Dioxychinolin)	171
7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$	183
8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$	185
9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ (z. B. 3,4-Dioxy-noraporphin mit Apomorphin)	185
10. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$	190
11. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$	192
12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$	193
13. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$	193
14. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$	195

III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen	
$C_nH_{2n-1}ON$	236
Pyrrolidon C_4H_7ON	236
Oxo-Verbindungen C_5H_9ON (z. B. Piperidon, γ -Valerolactam)	238
Oxo-Verbindungen $C_8H_{11}ON$ (z. B. ϵ -Caprolactam, β -Piperidinalde- hyd)	240
Oxo-Verbindungen $C_7H_{13}ON$ (z. B. ζ -Onantholactam)	242
Oxo-Verbindungen $C_8H_{15}ON$ (z. B. Pelletierin, „Vinylidiacetonamin“)	245
Oxo-Verbindungen $C_8H_{17}ON$ (z. B. Triacetonamin)	248

C. Trioxy-Verbindungen.

1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_3N$	195
2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$ (z. B. Trioxypyridin, Trioxypico- lin)	196
3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$	199
4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$	202
5. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$ (z. B. Trioxychinolin)	202
6. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$	205
7. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$	205
8. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$	205
9. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$	206
10. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$	208

D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. Tetraoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-11}O_4N$	208
2. Tetraoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-15}O_4N$ (z. B. Tetrahydro- papaverolin mit Laudanidin, Lau- danin und Laudanosin)	208
3. Tetraoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-17}O_4N$ (z. B. Dihydro-pa- paveroline; Tetraoxynoraporphine mit Laurotetanin, Glaucin, Cory- tuberin und Corydin)	212
4. Tetraoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-19}O_4N$ (z. B. Papaverolin mit Papaverin)	219
5. Tetraoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-21}O_4N$	230
6. Tetraoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-29}O_4N$	230

E. Pentaoxy-Verbindungen.

1. Pentaoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-17}O_5N$	232
2. Pentaoxy-Verbindungen	
$C_nH_{2n-19}O_5N$	232

Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{19}ON$ (z. B. „Menthonisoxim“) usw.	252
2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$	254
Oxo-Verbindungen C_6H_9ON (Pyrro- lone)	254
3-Methyl- Δ^3 -pyrrolon C_6H_9ON	255
Oxo-Verbindungen C_8H_9ON (z. B. Tetrahydropyridinaldehyd)	255
Nortropinon $C_7H_{11}ON$ mit Tropinon	257
Oxo-Verbindungen $C_8H_{13}ON$ (z. B. Granatonin)	260
Oxo-Verbindungen $C_8H_{15}ON$ (z. B. Oktahydrocarbostyryl)	263
Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{17}ON$ (z. B. α - und β -Camphidon)	265

	Seite		Seite
3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$	267	16. Monooxo-Verbindungen	
Oxo-Verbindungen C_5H_5ON	267	$C_nH_{2n-31}ON$	367
Oxo-Verbindungen C_5H_5ON (z. B.		17. Monooxo-Verbindungen	
α -Pyrrolaldehyd)	268	$C_nH_{2n-33}ON$	367
Oxo-Verbindungen C_6H_7ON (z. B.		18. Monooxo-Verbindungen	
2-Acetyl-pyrrol)	271	$C_nH_{2n-35}ON$	368
Oxo-Verbindungen C_7H_9ON	274		
Oxo-Verbindungen $C_8H_{11}ON$ usw.	277		
4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$			
(z. B. Acetylpyridin)	279		
5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$	282		
Lactam der Anthranilsäure C_7H_5ON	282		
Oxo-Verbindungen C_8H_7ON (z. B.			
Oxindol, Phthalimidin)	282		
Oxo-Verbindungen C_9H_9ON (z. B.			
Dihydrocarbostyryl)	288		
Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{11}ON$	292		
Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{13}ON$	295		
Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{15}ON$ [z. B.			
3-Benzyl-piperidon-(2)]	297		
Benzaldiacetonamin $C_{13}H_{17}ON$ usw.	299		
6. Monooxo-Verbindungen			
$C_nH_{2n-11}ON$	301		
Oxo-Verbindungen C_5H_5ON	301		
Oxo-Verbindungen C_6H_7ON [z. B.			
Indol-aldehyd-(3)]	303		
Oxo-Verbindungen $C_{10}H_9ON$ (z. B.			
3-Acetyl-indol)	314		
Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$	317		
Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{13}ON$	318		
Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{15}ON$ usw.	320		
7. Monooxo-Verbindungen			
$C_nH_{2n-13}ON$ (z. B. Chinolinalde-			
hyd, 2-Benzoyl-pyrrol, Acetonyl-			
chinolin)	322		
8. Monooxo-Verbindungen			
$C_nH_{2n-15}ON$ (z. B. Naphthosty-			
ryl, Benzoylpyridin, Benzooxindol)			
328			
9. Monooxo-Verbindungen			
$C_nH_{2n-17}ON$ (z. B. Benzoylen-			
pyridin, Acridon, 2-Acetyl-carb-			
azol, 3-Benzyl-phthalimidin)	334		
10. Monooxo-Verbindungen			
$C_nH_{2n-19}ON$ (z. B. Acridinalde-			
hyd, Benzaldehydindogenid, Ben-			
zalphthalimidin)	345		
11. Monooxo-Verbindungen			
$C_nH_{2n-21}ON$ (z. B. Phenanthranil)			
354			
12. Monooxo-Verbindungen			
$C_nH_{2n-23}ON$ (z. B. Benzoylen-			
chinolin, Benzocacridon)	356		
13. Monooxo-Verbindungen			
$C_nH_{2n-25}ON$ (z. B. 2,2-Dibenzyl-			
indoxyl)	359		
14. Monooxo-Verbindungen			
$C_nH_{2n-27}ON$ (z. B. Cöramidenol)			
361			
15. Monooxo-Verbindungen			
$C_nH_{2n-29}ON$ (z. B. Cöramidonin,			
Dibenzocacridon)	364		
		B. Dioxo-Verbindungen.	
		1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$	368
		Oxalimid $C_2H_2O_2N$	368
		Malonimid $C_3H_3O_2N$	368
		Dioxo-Verbindungen $C_4H_5O_2N$	
		(Tetramsäure, Succinimid)	369
		Dioxo-Verbindungen $C_5H_7O_2N$ (z. B.	
		Glutarimid)	382
		Dioxo-Verbindungen $C_6H_9O_2N$	385
		Dioxo-Verbindungen $C_7H_{11}O_2N$	390
		Dioxo-Verbindungen $C_8H_{13}O_2N$ usw.	394
		2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$	399
		Maleinimid $C_4H_3O_2N$	399
		Dioxo-Verbindungen $C_5H_5O_2N$ (z. B.	
		Citraconimid)	405
		Dioxo-Verbindungen $C_6H_7O_2N$ (z. B.	
		Pyrocinchonimid)	411
		Dioxo-Verbindungen $C_7H_9O_2N$	413
		Dioxo-Verbindungen $C_8H_{11}O_2N$	414
		Dioxo-Verbindungen $C_9H_{13}O_2N$	416
		Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{15}O_2N$ (z. B.	
		Camphersäureimid)	416
		3. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$	
		(z. B. 2,5-Diacetyl-pyrrol, Tetra-	
		hydrophthalsäureimid)	423
		4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$	
		(z. B. Acetoacetyl-pyridin)	427
		5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$	430
		2,3-Malonyl-pyridin $C_6H_5O_2N$	430
		Isatin $C_8H_5O_2N$	432
		Salze und additionelle Verbin-	
		dungen	435
		Umwandlungsprodukte ungewisser	
		Konstitution	436
		Funktionelle Derivate des Isatins	
		(z. B. Isatin- α - und - β -anil, Isatin-	
		α - und - β -oxim, Isatin- β -phenyl-	
		hydrazon, N-Methyl-isatin, N-Ace-	
		tyl-isatin, N-Oxy-isatin)	439
		Substitutionsprodukte des Isatins	
		(z. B. 5-Chlor-isatin, 5-Nitro-isatin)	
		450	
		Schwefelanaloga des Isatins	457
		Phthalimid $C_8H_5O_2N$	458
		N-Metallderivate	460
		Umwandlungsprodukte ungewisser	
		Konstitution	460
		Funktionelle Derivate des Phthal-	
		imids, die lediglich durch Verände-	
		rung der Carbonylgruppen ent-	
		standen sind (z. B. Phthalimid-	
		monoxim)	460

	Seite		Seite
Funktionelle Derivate des Phthalimids, die durch Veränderung der Imidgruppe (bzw. der Imidgruppe und der Carbonylgruppen) entstanden sind	461	l) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit Wasserstoffperoxyd (z. B. N-Oxy-phthalimid)	500
a) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen sowie isocyclischen Monooxy-Verbindungen (z. B. N-Methyl-phthalimid, N-Phenyl-phthalimid)	461	m) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit HOCl, HOBr, HOI (z. B. N-Chlor-phthalimid)	501
b) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen sowie isocyclischen Dioxy-Verbindungen (z. B. N-[β -Oxy-äthyl]-phthalimid, N-[2-Oxy-phenyl]-phthalimid)	469	n) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit Hydroxylamin (z. B. N-Amino-phthalimid)	502
c) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-Verbindungen (z. B. N-Oxymethyl-phthalimid, N-Acetonyl-phthalimid)	475	Substitutionsprodukte des Phthalimids (z. B. [3-Chlor-phthalsäure]-imid, [4-Nitro-phthalsäure]-imid)	503
d) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen sowie isocyclischen Carbonsäuren (z. B. N-Acetyl-phthalimid)	481	Dioxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$ (z. B. 5-Methyl-isatin)	507
e) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren (z. B. Phthalylglycin, 2-Phthalimido-benzoesäure, Phthalylasparaginsäure)	481	Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_2N$ usw.	513
f) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen Oxy-oxo-carbonsäuren (z. B. γ -Phthalimido-acetessigsäure-äthylester)	490	6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$ (z. B. Chinolinchinon)	518
g) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen und isocyclischen Oxy-sulfonsäuren (z. B. Phthalyltaurin)	491	7. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$ (z. B. Acetoacetyl-chinolin)	523
h) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen sowie isocyclischen Oxy-aminen, Oxy-oxo-aminen, Amino-oxy-carbonsäuren und Amino-oxy-oxo-carbonsäuren (z. B. α,β -Diphthalimido-äthan, α,α' -Diphthalimido-aceton)	491	8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ (z. B. Benzoisatin, Naphthalimid)	524
i) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit isocyclischen Oxy-azo-Verbindungen	499	9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$ (z. B. α -Pyrophthalon, Diphenimid)	531
k) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit heterocyclischen Verbindungen	500	10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$ (z. B. Diphenylmaleinsäureimid)	536
		11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$	540
		12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$ (z. B. Chinophthalon)	541
		13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$	549
		14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$ (z. B. Dibenzoylenpyridin)	550
		15. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_2N$ (z. B. Anthracenindolindigo)	551
		16. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_2N$	552
		17. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_2N$	552
		18. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-47}O_2N$	553
		19. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-51}O_2N$	553
		C. Trioxo-Verbindungen.	
		1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$	553
		2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$ (z. B. Pyromekazon)	560
		3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$	563
		4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$	564

	Seite
5. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$ (z. B. Chinisatin, Phthalonimid)	564
6. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$	567
7. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$	568
8. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$	569
9. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$	569
10. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_3N$	570
11. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N$	570
12. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$	570
13. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-47}O_3N$	571

D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$	571
2. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$	572
3. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_4N$	572
4. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_4N$	573

E. Pentaoxo-Verbindungen.

Diphthalylacridon	573
-------------------	-----

F. Oxy-oxo-Verbindungen.

1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$ [z. B. 3-Oxy- piperidon-(2)]	574
b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$	575
c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$	576
d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$ (z. B. Acetonyl- pyridyl-carbinol)	578
e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$ (z. B. Dioxindol)	578
f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$ (z. B. 2-Acetyl- indoxyl)	583
g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$ (z. B. 3-Acetyl- carbostryl)	589
h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$	590

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$ (z. B. 2-Oxy- acridon)	591
k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$	593
l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$	595
m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$ (z. B. Anthra- pyridon)	596
n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$	598
o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$	599
p) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$	599
2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.	
a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_3N$ (z. B. Malimid)	599
b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$	602
c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$	604
d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$	604
e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$ (z. B. [Oxyphthal- säure]-imid)	606
f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$	610
g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$	611
h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$ (z. B. 1.3-Dioxy- acridon)	612
i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$ (z. B. [4-Oxy- benzol]-[indol-(2)]-indigo)	614
k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$	616
l) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$	617
m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_3N$ (z. B. Phenolisatin, „Phenolphthaleinimid“)	617
n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$	622

	Seite		Seite
3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.		4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.	
a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_4N$ (z. B. Tartrimid)	623	a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$	634
b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_4N$	626	b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$	634
c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_4N$	626	c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_5N$ (z. B. Oxyali- zarinblau)	636
d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$ (z. B. [Dioxy- phthalsäure]-imid)	627	5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.	
e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_4N$	630	Dioxyalizarinblau	637
f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$	631	6. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.	
g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$	631	Oxy-Verbindungen $C_{17}H_5O_7N$ (z. B. Alizarinindigblau)	638
h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_4N$	631		
i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$ (z. B. Alizarinblau)	632		

Alphabetisches Register für Bd. XXI	639
Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze	XV

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel	Bearbeitet bis
A.	LIEBIG* Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. Phys.	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDE- MANN-DRUDE-WIEN und PLANCE)	[4] 30, 1024
Ar.	Archiv für Pharmazie	247, 657
Ar. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	48, 762
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Ge- sellschaft	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
<i>Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.</i>	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
<i>Act. chem. Fenn.</i>	Acta Chemica Fennica
<i>Akad. Amsterdam Versl.</i>	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeling
<i>Am. J. Pharm.</i>	American Journal of Pharmacy
<i>Am. J. Physiol.</i>	American Journal of Physiology
<i>Am. J. Sci.</i>	American Journal of Science
<i>An. Españ.</i>	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
<i>Ann. Acad. Sci. Fenn.</i>	Annales Academiæ Scientiarum Fennicæ
<i>Ann. Chim. applic.</i>	Annali di Chimica applicata
<i>Ann. Physique</i>	Annales de Physique
<i>Ann. scient. Jassy</i>	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
<i>Anz. Krakau. Akad.</i>	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
<i>Apoth. Ztg.</i>	Apotheker-Zeitung
<i>Arb. Gesundh.-Amt</i>	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
<i>Arch. Anat. Physiol.</i> (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
<i>Arch. Farm. speriment.</i>	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
<i>Arch. Hyg.</i>	Archiv für Hygiene
<i>Arch. Sci. phys. nat.</i> Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
<i>Ark. Kem. Min.</i>	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
<i>Atti Accad. Torino</i>	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
<i>Ber. Dtsch. pharm. Ges.</i>	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
<i>Ber. Heidelberg Akad.</i>	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
<i>Berl. Klin. Wchschr.</i>	Berliner Klinische Wochenschrift
<i>Biochem. J.</i>	Biochemical Journal
<i>Bl. Acad. Belg.</i>	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
<i>Bl. Assoc. Chimistes de</i> <i>Sucr. et Dist.</i>	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrierie et de Distillerie de la France
<i>Bl. Soc. chim. Belg.</i>	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
<i>Bl. Soc. Natural.</i> Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
<i>Boll. chim. farm.</i>	Bollettino chimico-farmaceutico
<i>Brennstoffchemie</i>	Brennstoff-Chemie
<i>Bulet.</i>	Buletinul Societatii de Stiinta din Bucuresti
<i>Bull. Bur. Mines</i>	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
<i>Carnegie Inst. Publ.</i>	Carnegie Institution of Washington, Publications
<i>C. Bakt. Parasitenk.</i>	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
<i>C. Bioch. Bioph.</i>	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
<i>Chemische Apparatur</i>	Chemische Apparatur
<i>Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.</i>	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
<i>Chem. met. Eng.</i>	Chemical and Metallurgical Engineering
<i>Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.</i>	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
<i>Chem. Weekbl.</i>	Chemisch Weekblad
<i>Colleg.</i>	Collegium
<i>C.r. Trav. Lab. Carlsberg</i>	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
<i>D.</i> <i>Danske Videnskab.</i> <i>Selskab</i> <i>Deutsch. med. Wchschr.</i> <i>Färber-Ztg.</i> <i>Farbenztg.</i> <i>Finska Kemistsam-</i> <i>fundets Medd.</i> <i>Fortschr. Ch., Phys.,</i> <i>phys. Ch.</i> <i>Frdl.</i> <i>Ges. Abh. z. Kenntnis</i> <i>der Kohle</i> <i>Gildem.-Hoffm. ¹⁾</i> <i>Giorn. Farm. Chim.</i> <i>Gm.</i> <i>Groth, Ch. Kr.</i> <i>Helv.</i> <i>J. biol. Chem.</i> <i>J. Chim. phys.</i> <i>J. Franklin Inst.</i> <i>J. Gasbel.</i> <i>J. ind. eng. Chem.</i> <i>J. Inst. Brewing</i> <i>J. Landw.</i> <i>J. Pharmacol. exp. Ther.</i> <i>J. Pharm. Chim.</i> <i>J. phys. Chem.</i> <i>J. Physiology</i> <i>J. Soc. chem. Ind.</i> <i>J. Th.</i> <i>J. Washington Acad.</i> <i>Kali</i> <i>Koll. Beih.</i> <i>Koll. Z.</i> <i>Mem. and Pr. Manche-</i> <i>ster Lit. and Phil. Soc.</i> <i>Midl. Drug. Pharm.</i> <i>Rev.</i> <i>Mitt. Lebensmittel-</i> <i>unters. u. Hyg.</i> <i>Monit. scient.</i> <i>Münch. med. Wchschr.</i> <i>Nachr. landw. Akad.</i> <i>Petrovsko-</i> <i>Rasumovskoje</i> <i>Naturwiss.</i> <i>Öst.-ung. Z. Zucker-Ind.</i> <i>P. Ch. S.</i>	<i>DINGLERs</i> Polytechnisches Journal Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser Deutsche medizinische Wochenschrift Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte) Farben-Zeitung Finska Kemistsamfundets Meddelanden Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie <i>FRIEDLAENDERs</i> Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle <i>E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN</i> , Die ätherischen Öle. 3. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1928—1931) <i>Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini</i> <i>L. GMELINs</i> Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848—1868) <i>P. GROTH</i> , Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919) <i>Helvetica Chimica Acta</i> Journal of Biological Chemistry Journal de Chimie physique Journal of the Franklin Institute Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasser- fach) Journal of Industrial and Engineering Chemistry Journal of the Institute of Brewing Journal für Landwirtschaft Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics Journal de Pharmacie et de Chimie Journal of Physical Chemistry Journal of Physiology Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry) Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie Journal of the Washington Academy of Sciences Kali Kolloidchemische Beihefte Kolloid-Zeitschrift Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philo- sophical Society Midland Druggist and pharmaceutical Review Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene Moniteur Scientifique Münchener medizinische Wochenschrift Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko- Rasumovskoje Naturwissenschaften Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft Proceedings of the Chemical Society

¹⁾ Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 2. Aufl.

Abkürzung	Titel
<i>Petroleum</i>	Petroleum
<i>Pflügers Arch. Physiol.</i>	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
<i>Pharm. J.</i>	Pharmaceutical Journal (London)
<i>Pharm. Post</i>	Pharmazeutische Post
<i>Philippine J. Sci.</i>	Philippine Journal of Science
<i>Phil. Mag.</i>	Philosophical Magazine and Journal of Science
<i>Phil. Trans.</i>	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
<i>Photographic J.</i>	The Photographic Journal (London)
<i>Phys. Rev.</i>	Physical Review
<i>Phys. Z.</i>	Physikalische Zeitschrift
<i>Pr. Cambridge Soc.</i>	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
<i>Pr. chem. Soc.</i>	Proceedings of the Chemical Society (London)
<i>Pr. Imp. Acad. Tokyo</i>	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
<i>Pr. Roy. Irish Acad.</i>	Proceedings of the Royal Irish Academy
<i>Pr. Roy. Soc.</i>	Proceedings of the Royal Society (London)
<i>Pr. Roy. Soc. Edinburgh</i>	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
<i>Schimmel & Co. Ber.</i>	Berichte von SCHIMMEL & Co.
<i>Schultz, Tab. ¹⁾</i>	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 5. Aufl. (Berlin 1914 [Neudruck 1920]); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
<i>Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.</i>	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
<i>Skand. Arch. Physiol.</i>	Skandinavisches Archiv für Physiologie
<i>Svensk Kemisk Tidskr.</i>	Svensk Kemisk Tidskrift
<i>Therapeut. Monatsh.</i>	Therapeutische Halbmonatshefte
<i>Trans. New Zealand Inst.</i>	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
<i>Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.</i>	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
<i>Z. exp. Path. Ther.</i>	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921 Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
<i>Z. ges. Naturw.</i>	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
<i>Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen</i>	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
<i>Z. Nahr.-Genußm.</i>	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
<i>Z. öffentl. Ch.</i>	Zeitschrift für öffentliche Chemie
<i>Z. wiss. Mikr.</i>	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
<i>Z. wiss. Phot.</i>	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
<i>Z. Zuckerind. Böhmen</i>	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der tschechoslowakischen Republik)

¹⁾ Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 5. Aufl.

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	lin.	= linear
ac.	= alicyclisch	m-	= meta-
äther.	= ätherisch	Min.	= Minute
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilin-fabrikation	Mol	= Gramm-Molekül (Molekulargewicht in Gramm)
akt.	= aktiv	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
alkal.	= alkalisch	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
alkoh.	= alkoholisch	ms-	= meso-
ang.	= angular	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
Anm.	= Anmerkung	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
ar.	= aromatisch	o-	= ortho-
asymm.	= asymmetrisch	opt.-akt.	= optisch aktiv
At.-Gew.	= Atomgewicht	p-	= para-
Atm.	= Atmosphäre	prim.	= primär
Aufl.	= Auflage	Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
B.	= Bildung	Prod.	= Produkt
BASF	= Badische Anilin- und Soda-fabrik	%	= Prozent
Bd.	= Band	%ig	= prozentig
ber.	= berechnet	racem.	= racemisch
bezw.	= beziehungsweise	RV	= Reduktionsvermögen
ca.	= circa	s.	= siehe
D	= Dichte	S.	= Seite
D ₁₆ ⁴	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	s. a.	= siehe auch
Darst.	= Darstellung	sek.	= sekundär
Dielekt.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	s. o.	= siehe oben
E	= Erstarrungspunkt	spezif.	= spezifisch
Einw.	= Einwirkung	Spl.	= Supplement
Ergw.	= Ergänzungswerk (des BEILSTEIN-Handbuches)	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stündig
gem.	= geminal	s. u.	= siehe unten
Hptw.	= Hauptwerk (des BEILSTEIN-Handbuches)	symm.	= symmetrisch
inakt.	= inaktiv	Syst. No.	= System-Nummer ¹⁾
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	Temp.	= Temperatur
konz.	= konzentriert	tert.	= tertiär
korr.	= korrigiert	tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
Kp	= Siedepunkt	V.	= Vorkommen
Kp ₇₅₀	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	verd.	= verdünnt
		vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.	= vicinal
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wäßrig
		Zers.	= Zersetzung

¹⁾ Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ϵ	ζ	η	θ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	\omicron	π	ρ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m ² , cm ² , mm ²	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m ³ , cm ³ , mm ³	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Celsiusgrad
° absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec ²
megadyn	=	10 ⁶ dyn
bar	=	dyn/cm ²
megabar	=	10 ⁶ bar
Å	=	10 ⁻⁷ mm
mμ	=	10 ⁻⁶ mm
μ	=	10 ⁻³ mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

Zu Band II.

Seite 613 Zeile 21 v. u. statt: „(s. S. 607)“ lies: „(s. S. 608)“.
 „ 839 „ 4 v. o. statt: „; vgl. HJELT, B. 13, 798“ lies: „) oder festem Anhydro-
 camphoronsäureäthylester (HJELT, B. 13, 797)“.

Zu Band VI.

Seite 448 Zeile 26 und 25 v. u. statt: „Syst. No. 3478“ lies: „Syst. No. 3473“.

Zu Band X.

Seite 211 Textzeile 28 v. u. statt: „mit SnCl₂ in Äther“ lies: „mit SnCl₂ + Salzsäure
 in Alkohol“.
 „ 970 Zeile 16 v. o. statt: „(Syst. No. 2539)“ lies: „(Syst. No. 3240)“.
 „ 971 „ 24 v. o. statt: „(Syst. No. 2539)“ lies: „(Syst. No. 3240)“.
 „ 973 „ 6 v. u. statt: „(Syst. No. 2539)“ lies: „(Syst. No. 3240)“.

Zu Band XIII.

Seite 19 zwischen Zeile 9 und 10 v. u. schalte ein: „p - Menthen - (4(8)) - dion - (2.3) -
 [2 - amino - anil] - (2), Isocampherchinon - mono -
 [2 - amino - anil] bzw. 2 - [2 - Amino - anilino] - p - men-
 thadien - (1.4(8)) - on - (3) C₁₀H₂₀ON₂ =

$$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C} < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C} [: \text{C} (\text{CH}_3)_2] \\ \text{CH} (\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}_2 \text{ bzw.}$$

$$\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} < \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{C} [: \text{C} (\text{CH}_3)_2] \\ \text{C} (\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}_2.$$
 B. Aus Iso-
 campherchinon (Bd. VII, S. 580) und o-Phenylendiamin
 in Eisessig bei 60° (MANASSE, SAMUEL, B. 35, 3839). —
 Nadeln (aus Ligroin). F: 122—123°. — Liefert mit Nitrit
 und Salzsäure eine Nitrosoverbindung (F: 114°).“
 „ 40 Zeile 12 v. o. statt: „297“ lies: „292“.
 „ 210 „ 24 v. o. statt: „B. 35“ lies: „B. 25“.
 „ 341 „ 2 v. u. vor: „Hydrochlorid“ füge ein: „Liefert beim Erhitzen mit 20%iger
 Salzsäure im Rohr auf 190—200° 2.7-Diamino-3.6-dimethyl-
 carbazol (Syst. No. 3411) (T., L.). —“
 „ 341 „ 6 v. u. hinter: „B.“ füge ein: „Bei der Reduktion von 6.6'-Dinitro-3.3'-di-
 methyl-benzidin (S. 261) mit Zinn und Salzsäure (TAUBER,
 LÖWENHERZ, B. 24, 1033).“
 „ 436 „ 4 v. o. statt: „D. R. P. 14976; *Frdl.* 1, 178“ lies: „BASF, D. R. P.
 28324; *Frdl.* 1, 179“.

Zu Band XIV.

Seite 334 Zeile 3—5 v. o. streiche: „— Bei längerem (s. u.).“
 „ 334 „ 31 v. o. statt: „beim Erhitzen von Propylidenanthranilsäure (S. 333) auf
 100°“ lies: „aus Anthranilsäure und überschüssigem Pro-
 pionaldehyd, anfangs in der Kälte, dann bei 100°“.

Zu Band XVII.

Seite 443 Zeile 4 v. u. statt: „Triacetatsäurelactons“ lies: „Triacetsäurelactons“.

Zu Band XVIII.

Seite 299 Anm. 3 statt: „ $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ “ lies: „ $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ “.

Zu Band XX.

Seite 7 Zeile 20 v. o. statt: „zwischen -6° und $+11^\circ$ “ lies: „zwischen 12° und 31° “
 „ 79 „ 17 v. o. statt: „F: 113° “ lies: „F: 123° “.
 „ 129 „ 1 v. o. statt: „Cincholoiponsäure-diäthylester (Syst. No. 3274)“ lies: „Cincholoipon-äthylester (Syst. No. 3244)“.
 „ 193 „ 6 v. u. statt: „RENZ“ lies: „REITZENSTEIN“.
 „ 288 „ 12 v. u. statt: „ $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{N}$ “ lies: „ $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ “.
 „ 294 „ 8 v. o. hinter: „Formel.“ füge zu: „Identisch mit „ α -Cytisolidin“ (EWINS, Soc. 103 [1913], 100). —“
 „ 294 „ 9 v. o. hinter: „B. 24, 2074.“ füge zu: „Bei der Reduktion von Cytisolin (2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin; Syst. No. 3114) mit Natrium und Alkohol (FREUND, B. 37, 20; vgl. SPÄTH, M. 40 [1919], 118).“
 „ 294 „ 15 v. o. hinter: „F: 212° .“ füge zu: „— $2\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Gelbe Krystalle. F: 216° (F.). — Pikrat. Öl (F.).“
 „ 333 „ 15 u. 14 v. u. statt: „ β -Dimethyl- α - β -isopropyliden-indolin“ lies: „ β - β -Dimethyl- α -isopropyliden-indolin“.
 „ 352 „ 1 v. o. statt: „Dimethyldihydrodichinoly!“ lies: „Dimethyltetrahydrodichinoly!“
 „ 400 „ 24 v. u. statt: „5-Nitro-6-methyl-carbostyryl“ lies: „5-Nitro-1.6-dimethyl-carbostyryl“.
 „ 411 „ 12 v. u. hinter: „s. nebenstehende Formel.“ füge zu: „Identisch mit „ β -Cytisolidin“ (EWINS, Soc. 103 [1913], 100). —“
 „ 411 „ 7 v. u. hinter: „B. 17, 2716.“ füge zu: „In geringer Menge bei 4-stdg. Erhitzen von Cytisin (Syst. No. 3567) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf $225-230^\circ$ (FREUND, B. 37, 21).“
 „ 411 „ 3 v. u. hinter: „ $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N} + \text{HCl}$ “ füge zu: „oder Nadeln. F: $250-260^\circ$ (F.).“
 „ 411 „ 2 v. u. hinter: „Gelbe Nadeln.“ füge zu: „F: 235° (Zers.) (F.).“
 „ 411 „ 1 v. u. hinter: „(L).“ füge zu: „— Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: $228-229^\circ$ (F.).“
 „ 471 „ 21 v. o. statt: „ $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{ON}_4$ “ lies: „ $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{ON}_2$ “.
 „ 495 „ 8 v. o. statt: „ $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$ “ lies: „ $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}$ “.
 „ 563 Spalte 2 zwischen Zeile 20 und 19 v. u. schalte ein: „— $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}$ 106.“
 „ 563 „ 2 zwischen Zeile 25 und 24 v. u. schalte ein: „— $\text{C}_5\text{H}_7\text{ONBr}_2$ 8.“
 „ 563 „ 3 Zeile 11 v. o. statt: „15, 132“ lies: „15, 125, 132.“
 „ 564 „ 2 zwischen: „ $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{Cl}$ “ und „ $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_6$ “ füge ein: „— $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{ON}_2$ 471.“

Zu Band XXI.

Seite 69 Zeile 29 v. u. statt: „Magnesiumnitrit“ lies: „Magnesiumnitrid“.

DRITTE ABTEILUNG.

HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

9. Verbindungen mit 1 cyclisch gebundenem Stickstoffatom (Heteroklasse 1 N).

(FORTSETZUNG.)

II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_n H_{2n+1} ON$.

1. β -Oxy-trimethylenimid $C_3H_7ON = HN<\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}>CH \cdot OH$.

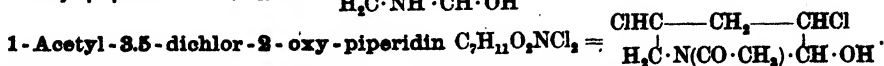
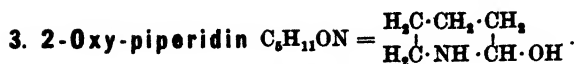
„Piperidiniumhydrinchlorid“ $C_5H_{10}ONCl = H_2C<\begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}>NCl<\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}>CH \cdot OH$

s. bei N.N.-[β -Oxy-trimethylen]-piperidiniumhydroxyd, Bd. XX, S. 35.

2. 2-Oxy-pyrrolidin $C_4H_7ON = \begin{smallmatrix} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-NH-CH \cdot OH \end{smallmatrix}$. Vgl. γ -Amino-butyraldehyd, Bd. IV, S. 319.

1-Benzolsulfonyl-2-äthoxy-pyrrolidin $C_{11}H_{17}O_2NS = \begin{smallmatrix} H_2C-CH_2 \\ | \quad | \\ H_2C-N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$

B. Man schüttelt γ -Amino-butyraldehyd-diäthylacetal in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Benzolsulfochlorid und läßt das erhaltene Öl in der Kälte stehen (WOHL, SCHÄFER, THIELE, B. 38, 4159). — Nadeln. F: 76—78°. Unzersetzt destillierbar. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, schwerer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit Natrium und Amylalkohol in Pyrrolidin über.



Eine Verbindung, der früher diese Konstitution erteilt wurde, s. bei N-Acetyl-piperidin, Bd. XX, S. 45.

4. Oxy-Verbindungen $C_7H_{11}ON$.

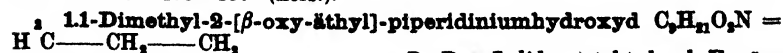
1. **2-[β-Oxy-äthyl]-piperidin, α-Pipecolylcarbinol, α-Pipecolylalkin**
 $C_7H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}$ B. Durch Erhitzen von α-Pipecolylcarbinol mit Natrium und Alkohol (LADENBURG, B. 22, 2585; 24, 1621; A. 301, 129). Zur Reinigung löst man die Base in Äther und fällt durch Einleiten von Kohlendioxyd das Carbat (KOENIGS, B. 35, 1356 Anm.). — Krystallinisch. F: 39–40°; Kp: 234,5° (korr.); D²⁰: 1,01 (unterkühlt); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (LA., A. 301, 129). — Wird durch Chromsäure in warmer schwefelsaurer Lösung zu [Piperidyl-(2)]-essigsäure oxydiert (K., HAPPE, B. 35, 1348). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr 2-[β-Brom-äthyl]-piperidin, mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 2-[β-Jod-äthyl]-piperidin (LÖFFLER, B. 37, 1884). Spaltet beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig Wasser ab unter Bildung von 2-Vinyl-piperidin (LA., B. 22, 2587). — Physiologische Wirkung: PADERI, C. 1900 II, 588. — $2C_7H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 158° (LA., B. 22, 2586).

α-Pipecolylcarbinacetat $C_9H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ B. Das salzsaure Salz entsteht aus α-Pipecolylcarbinol und 1 Mol Acetylchlorid unter Kühlung (LADENBURG, A. 301, 130). — $C_9H_{17}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Gibt ein Nitrosamin.

α-Pipecolylcarbinbenzoat $C_{14}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$ B. Das salzsaure Salz wird erhalten, wenn man α-Pipecolylcarbinol mit Benzoesäureanhydrid und Wasser erwärmt und das Reaktionsgemisch mit verd. Salzsäure behandelt (LADENBURG, A. 301, 131). — $C_{14}H_{19}O_2N + HCl$. Tafeln (aus Alkohol). F: 181–182° (Zers.).

1-Methyl-2-[β-oxy-äthyl]-piperidin, N-Methyl-α-pipecolylcarbinol („Hydro-tropin“) $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \end{array}$ B. Durch mehrstündiges Erwärmen von α-Pipecolylcarbinol mit überschüssigem methylschwefelsaurem Kalium in wäbr. Lösung (LADENBURG, B. 24, 1622; A. 301, 132). — Schwach ammoniakalisch riechendes Öl. Kp: 233° (korr.); D²⁰: 0,9892; D¹⁵: 0,9770 (LA., A. 301, 133). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Äther (LA., B. 24, 1624). — Gibt mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung „Paratropin“ (LA., B. 24, 1626). Oxydation durch Chloranil: LA., B. 26, 1062. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf ca. 170° im Rohr (HEIDRICH, B. 34, 1890), in geringer Menge auch beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig auf 190° (LA., B. 26, 1061; A. 301, 136) entsteht 1-Methyl-2-vinyl-pyridin (Bd. XX, S. 139). — Physiologische Wirkung: PADERI, C. 1900 II, 588. — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 176°; schwer löslich in kaltem, sehr leicht in heißem Wasser (LA., A. 301, 134). — $C_8H_{17}ON + HCl + 5HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 214°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (LA., B. 24, 1623; A. 301, 133).

„Paratropin“ $C_8H_{17}ON$. B. Durch Stehenlassen von N-Methyl-α-pipecolylcarbinol mit Kaliumferricyanid und Natriumhydroxyd in wäbr. Lösung (LADENBURG, B. 24, 1626). — Flüssigkeit. Kp: 200–203°. Stark alkalisch. — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Tafeln (aus Wasser). F: 181–182°. Schwer löslich in heißem Wasser. — $C_8H_{17}ON + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 225° (Zers.). — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hyacinthrote Tafeln. Monoklin. F: 195–197° (Zers.).



B. Das Jodid entsteht durch Erwärmen von α-Pipecolylcarbinol mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (LADENBURG, A. 301, 134) oder aus N-Methyl-α-pipecolylcarbinol durch Erwärmen mit Methyljodid in alkoh. Lösung (LA., B. 24, 1624). — $C_9H_{19}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 211° (LA., B. 24, 1624; A. 301, 135). — $2C_9H_{19}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 188°; sehr leicht löslich in Wasser (LA., A. 301, 135).

1-Äthyl-2-[β -oxy-äthyl]-piperidin, N-Äthyl- α -pipecolylcarbinol $C_8H_{15}ON = H_2C-CH_2-CH_2$
 $H_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Durch Erwärmen von α -Pipecolylcarbinol mit äthylschwefelsaurem Kalium in wäßr. Lösung (LADENBURG, A. 301, 137). — Farblose, sirupöse Flüssigkeit. Kp: 241,5° (korr.); D²⁰: 0,9880; D¹⁷: 0,9766; leicht löslich in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Äther (L.). — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure bezw. Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im Rohr auf 130° erhält man 1-Äthyl-2-[β -brom- bzw. jod-äthyl]-piperidin (LÖFFLER, GROSSE, B. 40, 1338). Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure entsteht 1-Äthyl-2-vinyl-piperidin (L.). — $C_8H_{15}ON + HCl + 6HgCl_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nach dem Trocknen bei 180—181° (L.).

1.1-Diäthyl-2-[β -oxy-äthyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{11}H_{23}O_2N = H_2C-CH_2-CH_2$
 $H_2C \cdot N(C_2H_5)_2(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht durch Erwärmen von α -Pipecolylcarbinol mit Äthyljodid und alkoh. Natronlauge (LADENBURG, A. 301, 138). — $2C_{11}H_{23}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. F: 210° (unter Schwärzung).

1-Propyl-2-[β -oxy-äthyl]-piperidin, N-Propyl- α -pipecolylcarbinol $C_{10}H_{21}ON = H_2C-CH_2-CH_2$
 $H_2C \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Aus α -Pipecolylcarbinol durch Behandeln mit propylschwefelsaurem Kalium, besser durch Kochen mit Propyljodid in geringem Überschuß in propylalkoholischer Lösung bis zur neutralen Reaktion (LADENBURG, A. 301, 140). — Zähflüssigkeit. Kp: 246°. D²⁰: 0,9578. Schwer löslich in Wasser, besonders in der Wärme; löslich in Äther. Stark alkalisch.

1-Methyl-1-propyl-2-[β -oxy-äthyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{11}H_{25}O_2N = H_2C-CH_2-CH_2$
 $H_2C \cdot N(CH_3)(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)(OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht beim Erwärmen von N-Propyl- α -pipecolylcarbinol mit Methyljodid in Methanol (LADENBURG, A. 301, 141). — $C_{11}H_{25}ON \cdot Cl + 6HgCl_2$. Rhomboeder (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 157°; zersetzt sich bei 170°. — $2C_{11}H_{25}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Rote Krystalle. Schwärzt sich bei 185°; F: 194,5° (Zers.).

1-Isopropyl-2-[β -oxy-äthyl]-piperidin, N-Isopropyl- α -pipecolylcarbinol $C_{10}H_{21}ON = H_2C-CH_2-CH_2$
 $H_2C \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Durch Kochen von α -Pipecolylcarbinol mit Isopropyljodid in Isopropylalkohol (LADENBURG, A. 301, 142). — Nicht völlig rein erhalten. Kp: 235—239°. D²⁰: 0,96.

1-Methyl-1-isopropyl-2-[β -oxy-äthyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{11}H_{25}O_2N = H_2C-CH_2-CH_2$
 $H_2C \cdot N(CH_3)[CH(CH_3)_2](OH) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. — $C_{11}H_{25}ON \cdot Cl + 6HgCl_2$. Rhomboeder. F: 198° (nach vorheriger Schwärzung) (L., A. 301, 142). — $2C_{11}H_{25}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Oktaeder. F: 182° (L.).

1-Benzyl-2-[β -oxy-äthyl]-piperidin, N-Benzyl- α -pipecolylcarbinol $C_{14}H_{21}ON = H_2C-CH_2-CH_2$
 $H_2C \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Durch Einw. von Benzylbromid auf α -Pipecolylcarbinol (LADENBURG, A. 301, 143). — Flüssig. Kp: 318—321°. D⁴: 1,0343. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther und Alkohol.

2. 3-[α -Oxy-äthyl]-piperidin, Methyl- β -piperidyl-carbinol, Methyl- β -piperidyl-alkin $C_7H_{15}ON = H_2C-CH_2-CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH_3$.

1-Methyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[N-methyl- β -piperidyl]-carbinol $C_8H_{17}ON = H_2C-CH_2-CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$
 $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, B. 38, 2490; A. 409 [1915], 92, 99. — B. Aus Methyl-[N-methyl- β -piperidyl]-keton (Syst. No. 3179) durch Reduktion mit Natrium und heißem Alkohol (L., A. 294, 141). Aus dem salzsauren Salz des Methyl-[N-methyl- β -piperidyl]-ketons durch Behandlung mit Natriumamalgam in wäßr. Lösung (L., W.). — Schwach ammoniakalisch riechendes Öl. Kp₇₆₀: 214,5° bis 215,5° (korr.); sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Äther (L.). — Gibt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure Methyl-[N-methyl- β -piperidyl]-keton (L., W.). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—185° entsteht 1-Methyl-3-vinyl-piperidin (Bd. XX, S. 139) (L.; L., W.). — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Wasserfreie Nadeln oder Blättchen

(aus warmen oder konzentrierten Lösungen), F: 127—128°, oder Prismen mit $1H_2O$ (aus verd. Lösungen beim Eindunsten), F: 72—73°, nach Entwässerung im Exsiccator 97—98°; das wasserfreie Salz ist leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (L.). — $C_8H_{17}ON + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt teilweise bei 166—167° unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (L.).

1.1-Dimethyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidiniumhydroxyd $C_8H_{21}O_2N =$
 $H_3C-CH_2-CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2$. B. Das Jodid entsteht aus 1-Methyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin und Methyljodid in Methanol (LIPP, A. 294, 146). — $C_8H_{20}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Prismen oder Blättchen. F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser. — $2C_8H_{20}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Krystallwarzen (aus warmem Wasser + Alkohol). F: 230—235° (Zers.). Leicht löslich in heißem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

1-Äthyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[N-äthyl- β -piperidyl]-carbinol
 $C_8H_{19}ON = H_3C-CH_2-CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, B. 38, 2471; A. 409 [1915], 92, 120. — B. Aus Methyl-[N-äthyl- β -piperidyl]-keton (Syst. No. 3179) durch Reduktion mit Natrium und heißem Alkohol (LADENBURG, KRÜGEL, A. 304, 59). — Zäh, bei -19° noch nicht krystallisierende Flüssigkeit. $Kp_{752,4}$: 220—221°; D_4^{20} : 0,9673; D_4^{25} : 0,9549; n_D^{20} : 1,4778; n_D^{25} : 1,4844 (LA., K.).

1.1-Diäthyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{11}H_{25}O_2N =$
 $H_3C-CH_2-CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2$. B. Das Jodid entsteht durch Erwärmen von 1-Äthyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin mit Äthyljodid in Alkohol (LADENBURG, KRÜGEL, A. 304, 60). — $C_{11}H_{24}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. F: 91—92°. — $C_{11}H_{24}ON \cdot Cl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 148—149°. — $2C_{11}H_{24}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbenes, amorphes Pulver. F: 190° (Zers.).

1-Propyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[N-propyl- β -piperidyl]-carbinol
 $C_{10}H_{21}ON = H_3C-CH_2-CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, B. 38, 2471; A. 409 [1915], 92. — B. Aus Methyl-[N-propyl- β -piperidyl]-keton (Syst. No. 3179) durch Reduktion mit Natrium und heißem Alkohol (LADENBURG, THEODOR, A. 304, 78). — Öl. $Kp_{752,2}$: 233—234,5°; D_4^{20} : 0,9376 (L., TH.).

1-Methyl-1-propyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{11}H_{25}O_2N =$
 $H_3C-CH_2-CH \cdot CH(OH) \cdot CH_2$. B. Das Jodid entsteht aus 1-Propyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin und Methyljodid (LADENBURG, THEODOR, A. 304, 79). — $C_{11}H_{24}ON \cdot Cl + 4HgCl_2$. F: ca. 78°. — $2C_{11}H_{24}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 184—185°.

3. 4-[β -Oxy-äthyl]-piperidin, γ -Pipicolylcarbinol, γ -Pipicolylalkin
 $C_7H_{15}ON = H_2C-CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2$. B. Aus 4-[β -Oxy-äthyl]-pyridin (S. 51) durch Behandlung mit Natrium und heißem Alkohol (LÖFFLER, STIETZEL, B. 42, 129). — Sirup von intensivem Sperrmageruch. Kp_{15} : 120—125°; Kp : 227—228°. D_4^{20} : 1,0059. — Gibt beim Erhitzen mit 70%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 130—135° 4-[β -Jod-äthyl]-piperidin (Bd. XX, S. 108). — $C_7H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 108—110°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

5. Oxy-Verbindungen $C_8H_{17}ON$.

1. 5-Oxy-2-propyl-piperidin, Pseudoconhydrin (Pseudoconydrin)
 $C_8H_{17}ON = HO \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2$. Zur Konstitution vgl. LÖFFLER, B. 42, 120; SPÄTH, KUFFNER, ENSFELLNER, B. 66 [1933], 591. — V. In Conium maculatum (Schierling) (LADENBURG, ADAM, B. 24, 1671). Reindarstellung über das Hydrochlorid: LÖ., B. 42, 117. Trennung von anderen Conium-Alkaloiden: v. BRAUN, B. 38, 3108. — Krystallisiert aus wasserfreiem Äther in wasserfreien haarfeinen Nadeln vom Schmelzpunkt 105—106° (LÖ., B. 42, 118), aus wasserhaltigem Äther mit $1H_2O$ in glimmerartigen, bei 58—60° schmelzenden Lamellen, die an der Luft verwittern und über Schwefelsäure in die wasserfreie

Verbindung übergehen (Lö., *B.* 42, 960; vgl. ENGLER, KRONSTEIN, *B.* 27, 1780). Kp: 236° bis 236,5° (Lö., *B.* 42, 118). $[\alpha]_D^{20}$: +11,0° (Alkohol; c = 10) (Lö., *B.* 42, 118). — Pseudoconhydrin lagert sich beim Kochen mit Lignol oder beim Überführen in das Chloraurat nicht um (Lö., *B.* 42, 119; E., *B.* 42, 559; vgl. ENG., BAUER, *B.* 27, 1775; ENG., KE., *B.* 27, 1779). Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure β -Amino-n-capronsäure und das Lactam der γ -Amino- δ -naphthensäure (SPÄTH, KU., ENS.; vgl. WILLSTÄTTER, *B.* 34, 3170). Beim Erhitzen von Pseudoconhydrin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150° erhielten LADENBURG, ADAM, *B.* 24, 1672 ein jodwasserstoffsaures 5-Jod-d-coniin vom Schmelzpunkt 155° (Bd. XX, S. 117); LÖFFLER, *B.* 42, 123 erhielt mit rauchender Jodwasserstoffsäure bei 125° ein jodwasserstoffsaures 5-Jod-d-coniin vom Schmelzpunkt 216—217° (Bd. XX, S. 117). Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd auf 110—120° entsteht Pseudoconicein (Bd. XX, S. 146) (Lö., *B.* 42, 122). Das salzsaure Salz liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit ein in Wasser schwer lösliches, öliges Nitrosamin (LA., A.). — Physiologische Wirkung: ALBAHARY, LÖ., *C. r.* 147, 998. — Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* 29, 986. Unterscheidung des Pseudoconhydrins von verwandten und anderen Alkaloiden: DILLING, *C.* 1909 II, 1351; ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. V [Berlin 1911], S. 21. — $C_8H_{17}ON + HCl$. Luftbeständige Krystalle (aus Alkohol). F: 212—213°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr schwer in Aceton (Lö., *B.* 42, 118). — $C_8H_{17}ON + HBr$. Luftbeständige Tafeln (LA., A.). — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 133—134° (Lö., *B.* 42, 119). — Chloroplatinat. Orangefarbene Nadeln. F: 185—186°; sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (Lö., *B.* 42, 120).

2. 2-[α -Oxy-propyl]-piperidin, Äthyl- α -piperidyl-carbinol, Äthyl- α -piperidyl-alkin $C_8H_{17}ON =$

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5 \end{array}$$

a) **Hochschmelzendes Äthyl- α -piperidyl-carbinol** $C_8H_{17}ON =$

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5 \end{array}$$

α) **Rechtsdrehende Form des hochschmelzenden Äthyl- α -piperidyl-carbinols, Conhydrin (Conydrin)** $C_8H_{17}ON =$

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5 \end{array}$$

Zur Konstitution vgl. LÖFFLER, TSCHUNKE, *B.* 42, 929, 930. — V. Findet sich in kleinen Mengen in Samen und Blüten von Conium maculatum (Schierling) (WERTHEIM, *A.* 100, 328, 330; *J. pr.* [1] 91, 257; *J.* 1863, 435). — Trennung von den anderen Coniumalkaloiden: v. BRAUN, *B.* 38, 3109). — Blättchen (aus Äther). F: 120,6° (We., *J. pr.* [1] 91, 257; *J.* 1863, 435), 120° (Lö., TSCH., *B.* 42, 938). Sublimiert schon unterhalb 100° (We., *A.* 100, 330). Kp₇₁₅: 224,5° (We., *J. pr.* [1] 91, 258; *J.* 1863, 435); Kp: 226° (HOFMANN, *B.* 15, 2315). $[\alpha]_D^{20}$: +7° (Alkohol; c = ca. 8) (LADENBURG, *B.* 22, 2589), +9,1° (Alkohol; c = 10) (Lö., TSCH., *B.* 42, 938), +10° (Alkohol; c = 10) (SCHOLTZ, PAWLICKI, *B.* 38, 1290). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (We., *A.* 100, 331). Reagiert stark alkalisch (We., *A.* 100, 331). — Wird durch Chromschwefelsäure zu (partiell racemisierter) linksdrehender Piperidin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3244) oxydiert (WILLSTÄTTER, *B.* 34, 3168). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure 2³-Brom-1-coniin (Bd. XX, S. 118) (Lö., KIRSCHNER, *B.* 38, 3339; Lö., *B.* 42, 948, 950), mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor auf 140—150° 2³-Jod-1-coniin (Bd. XX, S. 118) (Ho., *B.* 18, 21; LELLMANN, *A.* 259, 200; Lö., TSCH., *B.* 42, 943; vgl. a. Lö., *B.* 42, 948). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200—220° entstehen 1- β -Conicein (Bd. XX, S. 146), 1-Iso-[2-propenyl-piperidin] (Bd. XX, S. 147), γ -Conicein (Bd. XX, S. 144) und α -Conicein (Bd. XX, S. 152) (Lö., TSCH., *B.* 42, 930, 946; vgl. Ho., *B.* 17, 16; Le., *A.* 259, 205; Lö., *B.* 37, 1893). Beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd im Wasserstoffstrom auf 125° erhält man 1- β -Conicein, 1-Iso-[2-propenyl-piperidin] und γ -Conicein (Lö., TSCH., *B.* 42, 935, 945; vgl. Ho., *B.* 18, 6; Lö., *B.* 38, 3327). Conhydrin reagiert nicht mit salpetriger Säure (We., *J. pr.* [1] 91, 261; *J.* 1863, 436). Wird durch Erhitzen mit verd. Kalilauge oder verd. Schwefelsäure auf 200° nicht verändert (We., *J. pr.* [1] 91, 262). Liefert ein bei 132° schmelzendes Benzoylderivat (Ho., *B.* 15, 2315). — Physiologische Wirkung: We., *A.* 100, 337; ALBAHARY, LÖFFLER, *C. r.* 147, 998. — Mikrochemische Reaktionen: BOLLAND, *M.* 29, 985. Unterscheidung des Conhydrins von verwandten und anderen Alkaloiden: DILLING, *C.* 1909 II, 1351; ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. V [Berlin 1911], S. 21. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle (Ho., *B.* 15, 2315). — Sulfat. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (We., *J. pr.* [1] 91, 258; *J.* 1863, 435). — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Prismen. Rhombisch bisphenoidisch (KRAATZ, *B.* 27, 1778; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 717). F: 133—134° (ENGLER, BAUER, *B.* 27, 1777; vgl. Lö., *B.* 42, 119). — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Hyacinthrote Krystalle (We., *A.* 100, 331). Rhombisch (PETERS, *A.* 100, 331).

N-Äthyl-conhydrin $C_{10}H_{21}ON = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5N \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Conhydrin mit etwas über 1 Mol Äthyljodid (WERTHEIM, *J. pr.* [1] 91, 258; *J.* 1863, 436) und Kaliumcarbonat (SCHOLTZ, PAWLICKI, *B.* 38, 1291). — Flüssig. Kp: 227—228° (korr.); D_4^{20} : 0,9345; $[\alpha]_D^{20}$: —45,2° (SCH., P.). In Äther leichter löslich als Conhydrin (W.). — Gibt mit Benzyljodid zwei diastereoisomere N-Äthyl-N-benzyl-conhydriniumjodide (s. u.) (SCH., P.). — $C_{10}H_{21}ON + HI$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (W.).

N,N-Diäthyl-conhydriniumhydroxyd $C_{12}H_{27}O_2N = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5N(C_2H_5)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von N-Äthyl-conhydrin mit Äthyljodid (WERTHEIM, *J. pr.* [1] 91, 259; *J.* 1863, 436). — Jodid $C_{12}H_{29}ON \cdot I$. Krystalle. Wird durch Kalilauge aus der wäßr. Lösung gefällt. Mit Silberoxyd liefert es die stark alkalisch reagierende freie Base. — Chloroplatinat. Orangerote Krystalle (aus Wasser).

N-Propyl-conhydrin $C_{11}H_{23}ON = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5N \cdot CH_3 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Propyljodid auf Conhydrin in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (SCHOLTZ, PAWLICKI, *B.* 38, 1292). — Flüssig. Kp: 240—241° (korr.). D_4^{20} : 0,9172. $[\alpha]_D^{20}$: —50,1°.

N-Isoamyl-conhydrin $C_{13}H_{27}ON = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5N \cdot CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Conhydrin und Isoamyljodid in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (SCHOLTZ, PAWLICKI, *B.* 38, 1293). — Öl. Kp: 272—273° (korr.). D_4^{20} : 0,9087. $[\alpha]_D^{20}$: —45,1°.

N-Äthyl-N-benzyl-conhydriniumhydroxyd $C_{17}H_{35}O_2N = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5N(C_2H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht in 2 diastereoisomeren Formen bei der Einw. von Benzyljodid auf N-Äthyl-conhydrin; man trennt die beiden Isomeren durch fraktionierte Fällung der Chloroform-Lösung mit Äther, wodurch zuerst die höherschmelzende Verbindung ausgeschieden wird, und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser (SCHOLTZ, PAWLICKI, *B.* 38, 1291). — Niedrigerschmelzendes Jodid, α -Jodid $C_{17}H_{37}ON \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 163° (SCH., P.). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* 53, 86. — Höherschmelzendes Jodid, β -Jodid $C_{17}H_{39}ON \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 188°; sehr leicht löslich in heißem Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Pyridin (SCH., P.). Physiologische Wirkung: H., *Ar. Pth.* 53, 86. — $2C_{17}H_{39}ON \cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Durch Schütteln der wäßr. Lösung des α - oder β -Jodids mit Silberoxyd, Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure und Fällen mit Platinchlorid (SCH., P.). Rote Krystalle (aus Wasser). F: 191°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

N-Propyl-N-benzyl-conhydriniumhydroxyd $C_{19}H_{39}O_2N = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5N(CH_2 \cdot C_6H_5)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht in 2 diastereoisomeren Formen bei der Einw. von Benzyljodid auf N-Propyl-conhydrin; durch Fällung der Chloroform-Lösung mit Äther scheidet man die höherschmelzende Verbindung aus, während die niedrigerschmelzende beim Verdunsten der Mutterlauge auskrystallisiert (SCHOLTZ, PAWLICKI, *B.* 38, 1292). — Niedrigerschmelzendes Jodid, α -Jodid $C_{19}H_{41}ON \cdot I$. Stäbchen mit 2 H_2O , die unscharf bei 55° schmelzen; Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: 161°; geht beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in das β -Jodid über (SCH., P.). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* 53, 86. — Höherschmelzendes Jodid, β -Jodid $C_{19}H_{43}ON \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 180° (SCH., P.). Physiologische Wirkung: H., *Ar. Pth.* 53, 86. — $2C_{19}H_{43}ON \cdot Cl + PtCl_4$. *B.* Durch Schütteln des α - oder β -Jodids mit Silberchlorid und Behandlung der beiden Chloride mit Platinchlorid (SCH., P.). Krystalle. F: 201—202°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

N-Isoamyl-N-benzyl-conhydriniumhydroxyd $C_{21}H_{43}O_2N = C_2H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2](CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht in 2 diastereoisomeren Formen bei der Einw. von Benzyljodid auf N-Isoamyl-conhydrin; die beiden Isomeren lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser trennen (SCHOLTZ, PAWLICKI, *B.* 38, 1293). — Niedrigerschmelzendes Jodid, α -Jodid $C_{21}H_{45}ON \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 165°; viel leichter löslich in Wasser als das β -Jodid; $[\alpha]_D^{20}$: —40° (Alkohol; c = 5) (SCH., P.). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* 53, 86. — Höherschmelzendes Jodid, β -Jodid $C_{21}H_{47}ON \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 185°; schwer löslich in kaltem Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: —50° (Alkohol; c = 5) (SCH., P.). Physiologische Wirkung: H., *Ar. Pth.* 53, 86. — $2C_{21}H_{47}ON \cdot Cl + HgCl_2$. F: 197° (SCH., P.). — $2C_{21}H_{47}ON \cdot Cl + PtCl_4$. F: 195° (SCH., P.).

β *Inaktive Form des hochschmelzenden Äthyl- α -piperidyl-carbitnols*
 $C_8H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. Zur Configuration vgl. LÖFFLER, TSCHUNKER, *B.* 42, 932. — *B.* Entsteht neben dem niedrigschmelzenden Diastereoisomeren bei der Reduktion von Äthyl- α -pyridyl-keton (Syst. No. 3182) mit Natrium in siedendem Alkohol; beim Umkrystallisieren der aus den Destillaten des Reduktionsprodukts erhaltenen kristallinen Ausscheidungen aus Petroläther scheidet sich die hochschmelzende Form zuerst aus, während die niedrigschmelzende durch Einengen der Mutterlauge gewonnen werden kann (ENGLER, BAUER, *B.* 24, 2534; 27, 1776). — Nadeln (aus Petroläther). F: 98—99°;

sublimiert in Nadeln vom Schmelzpunkt 99—100°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (E., B., B. 24, 2534, 2535). — Hydrochlorid. Hygroskopische Nadeln (E., B., B. 27, 1776). — Hydrobromid. Hygroskopische Nadeln (E., B. 27, 1776). — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. Monoklin (KRAATZ, B. 27, 1777). F: 138—139°; löslich in heißem Wasser und in Alkohol (E., B., B. 27, 1777). — $2C_8H_{17}ON + 2HI + CdI_2$. Krystalle. F: 121—122°; leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol (E., B., B. 27, 1777).

b) *Niedrigschmelzendes Äthyl- α -piperidyl-carbinol* $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$. B. s. S. 6 bei der inaktiven Form des hochschmelzenden Äthyl- α -piperidyl-carbinols. — Nadeln (aus Petroläther). F: 69,5—71,5°; sublimiert in Nadeln (ENGLER, BAUER, B. 27, 1778). — Chloroaurat. Prismen. F: 135—136°; schwer löslich in kaltem Wasser (E., B., B. 27, 1779).

3. 2-[β -Oxy-propyl]-piperidin. *Methyl- α -pipecolyl-carbinol*, Methyl- α -pipecolyl-alkin $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

a) *Hochschmelzendes Methyl- α -pipecolyl-carbinol* $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

Rechtsdrehende Form $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. B. Man erwärmt die Lösung von jodwasserstoffsäurem 2^a-Jod-l-coniin (Bd. XX, S. 118) mit Silberacetat, kocht die filtrierte Lösung mit Kalilauge, nimmt mit Äther auf, destilliert den Rückstand der äther. Lösung und krystallisiert das Destillat aus Ligroin um (LÖFFLER, TSCHUNKE, B. 42, 937). Man kocht die wäsr. Lösung von salzsäurem 2^a-Chlor-l-coniin (Bd. XX, S. 118) mit Silberacetat, erhitzt die filtrierte Lösung mit Kaliumcarbonat-Lösung zunächst auf 40°, schließlich zum Sieden, schüttelt die stark alkalisch gemachte Lösung mit Äther aus, krystallisiert den Rückstand der äther. Lösung aus Ligroin um und kocht das aus der Ligroin-Lösung ausgeschiedene Acetylderivat (F: 93—94°) mit 30%iger Kalilauge (Lö., Tsch., B. 42, 940). — Tafeln (aus Ligroin). F: 84—86°. $[\alpha]_D^{20} + 22,5^\circ$ (Alkohol; c = 10). — Hydrochlorid. Luftbeständige Nadeln (aus trockenem Aceton). F: 141—142°. — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Blättchen (aus siedendem Wasser). F: 99°. — Chloroplatinat. Hyacinthrote Prismen. F: 111°.

b) *Niedrigschmelzendes Methyl- α -pipecolyl-carbinol* $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$.

Links-drehende Form $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. B. Findet sich in den Ligroin-Mutterlaugen von der Darstellung der rechtsdrehenden Form des hochschmelzenden Methyl- α -pipecolyl-carbinols aus 2^a-Chlor-l-coniin (s. o.); man dampft die Mutterlauge ein, fraktioniert den Rückstand, krystallisiert die Fraktion vom Siedepunkt 225—229° aus Ligroin und die hierbei sich zuletzt ausscheidenden Anteile wieder aus Ligroin um (LÖFFLER, TSCHUNKE, B. 42, 942). — Nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus Ligroin). F: 64°. $[\alpha]_D^{20} - 14^\circ$ (Alkohol; c = 10). Sehr leicht löslich.

c) *Sterisch nicht einheitliches, inaktives Methyl- α -pipecolyl-carbinol* $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Gemisch der beiden inakt. Diastereoisomeren (LÖFFLER, TSCHUNKE, B. 42, 944). — B. Bei der Reduktion von Methyl- α -pyridyl-carbinol (S. 50) mit Natrium in siedendem Alkohol (LADENBURG, B. 22, 2588; A. 301, 145; LÖFFLER, B. 42, 955). — Krystalle. F: 45—47° (LA.), 47—49° (Lö., B. 42, 955), 69—70° (Hess, UBRIG, EICHEL, B. 50 [1917], 349; MEISENHIMER, MAHLER, A. 463 [1928], 313; vgl. Lö., Tsch.). Kp: 224—226° (LA.); Kp₇₆₀: 222—228° (Lö., B. 42, 955). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (LA.). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 125—130° (Lö., B. 42, 956) oder mit rauchender Bromwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 145—150° (Lö., KIRSCHNER, B. 38, 3338) 2^a-Brom-dl-coniin (Bd. XX, S. 119). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 140° ein Gemisch der zwei diastereoisomeren 2^a-Jod-dl-coniine (Bd. XX, S. 119) (Lö., B. 37, 1888). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° entsteht ein Basengemisch, aus dem dl- β -Conicein (Bd. XX,

S. 146) und ein inaktives 2-Methyl-conidin (Bd. XX, S. 153) isoliert wurden (Lö., B. 37, 1893, 1895, 1897). Beim Erhitzen mit Phosphor-pentoxyd im Wasserstoffstrom auf 100° erhält man ein Gemisch von dl- β -Conicein und inaktivem Iso-[2-propenyl-piperidin] (Bd. XX, S. 147) (Lö., FRIEDRICH, B. 42, 109). — Chloroaurat. Nadeln. F: $136-137^\circ$ (Lö., F., B. 42, 109). — $C_8H_{17}ON + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser) (LA., A. 301, 146). — $2C_8H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hyacinthrote Tafeln. F: 149° (LA.), $143-149^\circ$ (Lö., F., B. 42, 108). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol + Wasser). F: $111-112^\circ$ (Lö., F., B. 42, 108).

N-Methylderivat $C_8H_{17}ON = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_4H_9N \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von inaktivem Methyl- α -piperidyl-carbinol vom Schmelzpunkt $47-49^\circ$ mit methylschwefelsaurem Kalium in wäbr. Lösung (LADENBURG, A. 301, 146). — Die freie Base ist eine stark alkalische Flüssigkeit von schwachem Geruch. Erstarrt sofort in flüssiger Luft, schmilzt schon in fester Kohlensäure. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_8H_{17}ON + HCl + 5HgCl_2$. Krystallinisch. F: $150-155^\circ$. — Chloroplatinat. Gelbes Krystallpulver (aus kaltem Alkohol). F: $203-204^\circ$.

N-Nitrosoderivat $C_8H_{17}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_4H_9N \cdot NO$. B. Beim Erwärmen des salzsauren Salzes des inakt. Methyl- α -piperidyl-carbinols (F: $47-49^\circ$) mit Natriumnitrit (LADENBURG, B. 22, 2589; A. 301, 145). — Nicht destillierbares, gelbes Öl.

4. **2-[γ -Oxy-propyl]-piperidin, γ -[α -Piperidyl]-propylalkohol** $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$. B. Bei der Reduktion von β -[α -Pyridyl]-acrylsäure- α -äthylester (Syst. No. 3253) mit Natrium in siedendem absolutem Alkohol (LÖFFLER, FLÜGEL, B. 42, 3423). — Öl. Kp: 248° . D $^{20}_4$: 1,0043. — Gibt mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rotem Phosphor im Rohr bei 125° ein jodwasserstoffsäures Jodconin, das beim Erwärmen mit Alkalien inakt. δ -Conicein (Bd. XX, S. 150) liefert. Liefert mit konz. Schwefelsäure + Eisessig bei $160-165^\circ$ oder mit Phosphor-pentoxyd bei 135° ein Gemisch von viel δ -Conicein und wenig α -Allyl-piperidin (Bd. XX, S. 147). — $C_8H_{17}ON + HCl$. Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 128° . Zerfließt an feuchter Luft. — $C_8H_{17}ON + HCl + 6HgCl_2$. Körnige Krystalle. F: $182-183^\circ$.

5. **2-[α -Oxy-isopropyl]-piperidin, Dimethyl- α -piperidyl-carbinol**, Dimethyl- α -piperidyl-alkin $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Als Hauptprodukt neben 2-Isopropyl-piperidin bei der Reduktion von Dimethyl- α -pyridyl-carbinol (S. 57) mit Natrium in absol. Alkohol (SOBECKI, B. 41, 4105). — Zäher Sirup von coniinartigem Geruch. Kp $_{12}$: $92,5-93^\circ$; Kp: $209-210^\circ$ (korr.). D $^{20}_4$: 0,9787. — Ist beständig gegen Permanganat. Gibt beim Erhitzen mit Phosphor-pentoxyd auf 80° 2-Isopropyl- Δ^1 -piperidin (Bd. XX, S. 147) und α -Isopropenyl-piperidin (Bd. XX, S. 148). — Chloroaurat. Goldglänzende Blättchen. F: $128-129^\circ$. — Chloroplatinat. F: 185° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Krystalle (aus Benzol). F: 139° .

6. **2-[β -Oxy-isopropyl]-piperidin, β -[α -Piperidyl]-propylalkohol** $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Durch Reduktion von 2-[β -Oxy-isopropyl]-pyridin (S. 57) (vgl. KOENIGS, HAPPE, B. 35, 1344) mit Natrium in siedendem Alkohol (LADENBURG, ADAM, B. 24, 1674). — Flüssig. Kp: $232-234^\circ$ (LA., A.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf $130-135^\circ$ im Rohr und Erwärmen der entstandenen Brom-Verbindung mit konz. Kalilauge 3-Methyl-conidin (Bd. XX, S. 153) (LÖFFLER, GROSSE, B. 40, 1333). — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. F: $105-110^\circ$ (Lö., G.).

7. **3 1 -Oxy-2-methyl-3-äthyl-piperidin, 2-Methyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[2-methyl-piperidyl-(3)]-carbinol** $C_8H_{17}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. B. Bei der Reduktion von Methyl-

1,2-Dimethyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[1,2-dimethyl-piperidyl-(3)]-carbinol $C_9H_{19}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. B. Bei der Reduktion von Methyl-1,2-dimethyl-piperidyl-(3)-keton (Syst. No. 3179) (vgl. LIPP, WIDENMANN, A. 409 [1915], 91, 106) mit Natrium in Alkohol (LADENBURG, BRANDT, A. 304, 81). — Nadeln. F: 30° ; Kp $_{12}$: $222-224^\circ$; D $^{20}_4$: 0,9664 (flüssig) (LA., B.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf $180-190^\circ$ 1,2-Dimethyl-3-vinyl-piperidin (Bd. XX, S. 148) (LA., B.; vgl. L., W.). — $C_9H_{19}ON + HCl + 6HgCl_2$. Krystallwarzen (aus Wasser). F: $169-170^\circ$

(LA., B.). — $2C_6H_5ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 197—198° (LA., B.). — Pikrat $C_6H_5ON + C_6H_5O_2N_3$. F: 126—129° (LA., B.).

1-Äthyl-2-methyl-3-[α-oxy-äthyl]-piperidin, Methyl-[1-äthyl-2-methyl-piperidyl-(3)]-carbinol $C_{10}H_{21}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH-CH(OH)-CH_3 \\ | \\ H_2C-N(C_2H_5)-CH-CH_3 \end{array}$. B. Bei der Reduktion von Methyl-[1-äthyl-2-methyl-piperidyl-(3)]-keton (Syst. No. 3179) (vgl. LIPP, WIDNMANN, A. 409 [1915], 91, 129) mit Natrium in Alkohol (LADENBURG, ROSENZWEIG, A. 304, 65). — Flüssigkeit von piperidinartigem Geruch. Kp_{760} : 230,5°; D_{20}^{25} : 0,9417; D_{20}^{20} : 0,9670; löslich in 30—40 Tln. kaltem und 140—150 Tln. heißem Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (LA., R.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180—185° 1-Äthyl-2-methyl-3-vinyl-piperidin (Bd. XX, S. 148) (LA., R.; vgl. LI., W.). — Hydrochlorid. Sehr zerfließlich (LA., R.). — $C_{10}H_{21}ON + HCl + 5HgCl_2$. Blumenkohlartige Aggregate (aus Wasser). F: 145°; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, löslich in kaltem Alkohol und Äther (LA., R.). — $2C_{10}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rote Tafeln (aus Wasser). F: 175—176° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser (LA., R.). — Pikrat $C_{10}H_{21}ON + C_6H_5O_2N_3$. Blättchen. Beginnt sich bei 102° zu zersetzen; F: 145°; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (LA., R.).

1,1-Diäthyl-2-methyl-3-[α-oxy-äthyl]-piperidiniumhydroxyd $C_{12}H_{27}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH-CH(OH)-CH_3 \\ | \\ H_2C-N(C_2H_5)_2-CH-CH_3 \end{array}$. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Methyl-[1-äthyl-2-methyl-piperidyl-(3)]-carbinol mit Äthyljodid in Alkohol im Rohr auf 100—120° (LADENBURG, ROSENZWEIG, A. 304, 68). — $C_{12}H_{26}ON \cdot Cl + 5HgCl_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 130—131°. — $2C_{12}H_{26}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 205°.

8. 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin, „Vinylidiacetonalkamin“ $C_8H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH(OH)-CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-NH-CH(CH_3)_2 \end{array}$.

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Form. B. Entsteht im Gemisch mit der β-Form bei der Reduktion von 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4) („Vinylidiacetonamin“, Syst. No. 3179) mit Natriumamalgam in schwach salzsauer gehaltener Lösung; man trennt die Isomeren durch Behandlung der Hydrochloride mit Alkohol + Äther, wobei das Hydrochlorid der β-Form in Lösung bleibt (HARRIES, A. 294, 372; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 96539; C. 1898 I, 1253; Frdl. 5, 781; vgl. E. FISCHER, B. 17, 1794). Durch Kochen der β-Form mit amylalkoholischem Natriumamat (H., A. 294, 374; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 96621; C. 1898 I, 1048; Frdl. 5, 782). Neben der β-Form durch kurzes Kochen der α-Form des 4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins (Syst. No. 3390) mit Natriumnitrit und Salzsäure (H., A. 294, 368). — Würfel (aus Benzol). F: 137—138°; Kp_{760} : 209—211°; 1 g löst sich in ca. 9—10 cm³ siedendem Benzol (H., A. 294, 372). Sehr schwer löslich in Petroläther (H., A. 296, 335). — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure bzw. Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150° entsteht 4-Brom- bzw. 4-Jod-2.2.6-trimethyl-piperidin (PAULY, HARRIES, B. 31, 667). — $C_8H_{17}ON + HCl$. Prismen (aus 96%igem Alkohol). Fast unlöslich in heißem absolutem Alkohol, löslich in 14—16 Tln. siedendem 96%igem Alkohol (H., A. 294, 372).

b) Höhererschmelzende Form, β-Form. B. Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei der elektrolitischen Reduktion von 2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4) in schwach alkal. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 96623; C. 1898 I, 647; Frdl. 5, 795) sowie bei kurzem Kochen der β-Form des 4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins mit Natriumnitrit und Salzsäure (H., A. 294, 368). Weitere Bildungen s. o. bei der α-Form. — Prismen (aus Benzol). F: 160—161°; schon unterhalb des Schmelzpunkts ziemlich flüchtig; Kp_{760} : 204° bis 205°; 1 g löst sich in ca. 30 cm³ siedendem Benzol (H., A. 294, 373); sehr schwer löslich in Wasser und Äther (H., A. 294, 374). — Beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure bzw. Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150° entsteht 4-Brom- bzw. 4-Jod-2.2.6-trimethyl-piperidin (PAULY, HARRIES, B. 31, 667). Lagert sich beim Kochen mit amylalkoholischem Natriumamat in die α-Form um (H., A. 294, 374). — Chloroplatinat. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H., A. 294, 374).

4-Benzoyloxy-2.2.6-trimethyl-piperidin, „O-Benzoyl-vinylidiacetonalkamin“ $C_{18}H_{21}O_3N = \begin{array}{c} H_2C-CH(O-CO-C_6H_5)-CH_3 \\ | \\ CH_3-CH-NH-CH(CH_3)_2 \end{array}$. Konfigurativ der α-Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins entsprechend. — B. Das salzsaure Salz der α-Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins wird mit 1 Mol Benzoylchlorid mehrere Stunden auf 130° erhitzt (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 97672; C. 1898 II, 693; Frdl. 5, 787). — Krystalle (aus Petrol-

äther). F: 70—71° (HARRIES, A. 417 [1918], 176), ca. 78° (Ch. F. SCH., D. R. P. 97672), 91° (PARSONS, Am. Soc. 23, 887). Leicht löslich in Petroläther, Chloroform, Äther und Benzol (P.). — Wirkt lokalanästhesierend (VINCI, C. 1897 II, 597) und findet in Form des Hydrochlorids als β -Eucain (früher Eucaïn B; vgl. Ch. F. SCH., C. 1898 II, 824) Verwendung in der Augenheilkunde (FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 374). Zur physiologischen Wirkung vgl. a. MEYER, Z. Biol. 50, 103. Unterscheidung von Cocain, α -Eucain usw.: P.; EIGEL, C. 1903 II, 900; CANDUSSIO, C. 1908 II, 1749; 1909 II, 1900; SAPORETTI, C. 1909 II, 1015. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 268° (Zers.); löslich in kaltem Wasser zu ca. 3%, in heißem Wasser zu mehr als 6%, in Alkohol zu ca. 11%, fast unlöslich in Äther (P.).

4-o-Toluyloxy-2.2.6-trimethyl-piperidin, „O-o-Toluyloxy-vinyldiacetonalkamin“
 $C_{16}H_{20}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Man erhitzt das salzsaure Salz der α -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins mit 1 Mol o-Toluyloxychlorid mehrere Stunden auf 130° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 97672; C. 1898 II, 693; *Frdl.* 5, 788). — F: ca. 51°.

4-p-Toluyloxy-2.2.6-trimethyl-piperidin, „O-p-Toluyloxy-vinyldiacetonalkamin“
 $C_{16}H_{20}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Analog der o-Toluyloxyverbindung (Ch. F. SCH., D. R. P. 97672; C. 1898 II, 693; *Frdl.* 5, 788). — Krystalle (aus Petroläther). F: ca. 49°.

4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidin, „N-Methyl-vinyldiacetonalkamin“
 $C_9H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \text{---} N(CH_3) \text{---} C(CH_3)_2 \end{array}$.

a) Flüssige Form, α -Form. Konfigurativ der α -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins entsprechend. — B. Aus der α -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol (HARRIES, A. 296, 334). Aus der β -Form (s. u.) durch 20-stdg. Kochen mit amyalkoholischem Natriumamylat (H.). — Bläugelbes, bei —20° noch nicht erstarrendes Öl. $K_{p,44}$: 225—226°. Leicht löslich in Wasser und organischen Mitteln. — $C_9H_{15}ON + 2H_2O$. Blätter (aus Benzol-Petroläther). F: 39—40°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Petroläther, Äther und Benzol. — $C_9H_{15}ON + HBr$. Tafeln (aus Alkohol).

b) Feste Form, β -Form. Konfigurativ der β -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins entsprechend. — B. Aus der β -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol (HARRIES, A. 296, 339). — Prismen (aus Petroläther). F: 70—72°. $K_{p,44}$: 220°. Leicht löslich in Wasser und organischen Mitteln. — Lagert sich bei 20-stdg. Kochen mit amyalkoholischem Natriumamylat in die α -Form um.

4-Methoxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidin, „N-Methyl-vinyldiacetonalkamin-methyläther“
 $C_{10}H_{21}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \text{---} N(CH_3) \text{---} C(CH_3)_2 \end{array}$. Konfigurativ der β -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins entsprechend. — B. Man behandelt festes 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidin in Äther oder Xylol mit Natrium und setzt die entstandene Natriumverbindung mit Methyljodid um (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 106492; C. 1900 I, 1081; *Frdl.* 5, 791). — Gelbes, unangenehm riechendes Öl. Siedet gegen 200° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

4-Benzoyloxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidin, „O-Benzoyl-N-methyl-vinyldiacetonalkamin“
 $C_{18}H_{23}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \text{---} N(CH_3) \text{---} C(CH_3)_2 \end{array}$. Konfigurativ der β -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins entsprechend. — B. Aus der Natriumverbindung des festen 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidins und Benzoyloxychlorid in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 106492; C. 1900 I, 1082; *Frdl.* 5, 791). — Dickes Öl. Siedet unter Zersetzung oberhalb 250°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (Chem. Fabr. SCHERING). — Wirkt lokalanästhesierend (VINCI, C. 1897 I, 1217).

Mandelsäureester des 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidins, Mandelsäureester des „N-Methyl-vinyldiacetonalkamins“
 $C_{17}H_{25}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5] \cdot CH_2 \\ | \\ CH_3 \cdot HC \text{---} N(CH_3) \text{---} C(CH_3)_2 \end{array}$.

a) Konfigurativ dem niedrigersmelzenden 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin entsprechende Form. B. Man verdampft das Hydrochlorid des flüssigen 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidins mit Mandelsäure und sehr verd. Salzsäure wiederholt zur Trockne (HARRIES, A. 296, 337). — Bläugelber Sirup. Sehr schwer löslich in Wasser und

Petroläther, leicht in verd. Säuren. — Wird von Baryt-Lösung schwer gespalten. Zeigt keine mydriatische Wirkung.

b) Konfigurativ dem höherschmelzenden 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin entsprechende Form. *B.* Analog dem Stereoisomeren aus festem 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidin (HARRIES, *A.* 396, 341; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95620; *C.* 1898 I, 968; *Frdl.* 5, 784). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 113°; fast unlöslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser; leicht löslich in organischen Mitteln außer Petroläther (H.). — Wird durch siedendes Barytwasser leicht in die Komponenten gespalten (H.). — Bewirkt Mydriasis und findet in Form des Hydrochlorids als Euphthalmin Verwendung in der Augenheilkunde (H., *B.* 31, 665; vgl. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 375). Zur physiologischen Wirkung vgl. a. PEWSNER, *Bio. Z.* 2, 341. — $C_{17}H_{25}O_2N + HCl$. Krystallinisch (aus Alkohol-Äther). *F.*: 183–184°; sehr leicht löslich in Wasser; 1 g löst sich in ca. 2 cm³ siedendem Alkohol (H., *B.* 31, 665). — $C_{17}H_{25}O_2N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. *F.*: 158–159° (H., *A.* 296, 343). — Salicylat $C_{17}H_{25}O_2N + C_7H_5O_2$. Krystalle (aus Alkohol-Äther). *F.*: 115–116°; sehr leicht löslich in Wasser (H., *B.* 31, 666).

4-Oxy-1.1.2.2.6-pentamethyl-piperidiniumhydroxyd, Hydroxymethyl¹ des „N-Methyl-vinyldiacetonalkamins“ $C_{10}H_{22}O_2N = \begin{matrix} H_2C & - & CH(OH) & - & CH_2 \\ & & & & | \\ & & & & CH_2 \cdot HC \cdot N(CH_3)_2 \cdot (OH) \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ — Jodid $C_{10}H_{22}ON \cdot I$. *B.* Neben flüssigem 4-Oxy-1.2.2.6-tetramethyl-piperidin bei der Einw. von Methyljodid auf die α -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins in Methanol (HARRIES, *A.* 296, 334). Spieße (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 270°. 1 g löst sich in ca. 25 cm³ siedendem Alkohol.

Mandelsäureester des 1-Äthyl-4-oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins, Mandelsäure-ester des „N-Äthyl-vinyldiacetonalkamins“ $C_{18}H_{27}O_3N = H_2C \cdot CH[O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5] \cdot CH_2$

$CH_2 \cdot HC \cdot N(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2$. *B.* Man behandelt die β -Form des 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidins mit Äthyljodid in Alkohol und verestert das erhaltene ölige Äthyl-derivat mit Mandelsäure (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95620; *C.* 1898 I, 968; *Frdl.* 5, 785). — Mikrokrystallinisches Pulver. *F.*: 88–91°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-Anilinoformyl-4-oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin, „Vinyldiacetonalkamin-N-carbonsäure-anilid“ $C_{18}H_{25}O_2N_2 = \begin{matrix} H_2C & - & CH(OH) & - & CH_2 \\ & & & & | \\ & & & & CH_2 \cdot HC \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus dem niedrigerschmelzenden 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin und Phenylisocyanat in heißem Benzol (GROSCHUFF, *B.* 34, 2977). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 136°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; 1 g löst sich in 35 cm³ heißem Benzol. — Bei längerem Kochen mit Benzol entsteht die höherschmelzende Form, außerdem etwas Diphenylharnstoff. Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110° oder durch Kochen mit Natriumäthylat-Lösung in niedrigerschmelzendes 4-Oxy-2.2.6-trimethyl-piperidin, Anilin und CO₂ gespalten. — Hydrochlorid. *F.*: 254°. Wird durch Wasser hydrolysiert.

b) Höherschmelzende Form. *B.* Durch 48-stdg. Kochen der niedrigerschmelzenden Form mit Benzol (GROSCHUFF, *B.* 34, 2978). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 147°. 1 g löst sich in 3–4 cm³ heißem Benzol. — Hydrochlorid. *F.*: 237°.

9. 3-Oxy-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin $C_8H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C & - & CH \cdot OH \\ & & | \\ & & (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$

B. Aus 4.5-Dibrom-2-amino-2.5-dimethyl-hexan (Bd. IV, S. 198) durch wiederholte Destillation mit festem Kaliumhydroxyd (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, *B.* 36, 3367). Aus 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidon-(3) (Syst. No. 3179) beim Behandeln mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung (PAULY, BOEHM, *B.* 34, 2291; *A.* 322, 121). — Tafeln (aus Ligroin). *F.*: 71°; $Kp_{11,5}$: 90,8–91,4°; leicht löslich in den üblichen Mitteln (P., B.). — Der durch wiederholtes Eindampfen mit Mandelsäure und sehr verd. Salzsäure erhaltene Mandelsäureester wirkt mydriatisch (HILDEBRANDT, *A.* 322, 128). — $C_8H_{17}ON + HCl$. Nadeln (aus Methanol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; 1 g löst sich in ca. 800 g siedendem Aceton (P., B.).

3-Benzoyloxy-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin $C_{18}H_{21}O_3N = \begin{matrix} H_2C & - & CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ & & | \\ & & (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$ — *B.* Aus 3-Oxy-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin und Benzoylchlorid bei 150–155° (PAULY, BOEHM, *A.* 322, 126). — Öl. — $C_{18}H_{21}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Essigester). *F.*: 216° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., B.). Besitzt anästhesierende Wirkung (HILDEBRANDT, *A.* 322, 127).

6. Oxy-Verbindungen $C_9H_{19}ON$.

1. **2-[β -Oxy-butyl]-piperidin, Äthyl- α -picecolyl-carbinol, Äthyl- α -picecolyl-alkin** $C_9H_{19}ON = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. B. Entsteht neben einem bei -18° flüssig bleibenden Produkt beim Erhitzen von Äthyl- α -picecolyl-carbinol mit Natrium und Alkohol (LÖFFLER, PLÖCKER, B. 40, 1313; vgl. MATZDORFF, B. 23, 2712). — Krystalle. Erweicht bei 46° ; F: 55° (L., P.). — Durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 140° und Erhitzen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) 2-[β -Jod-butyl]-piperidins mit Kalilauge auf dem Dampfbad erhält man 2-Äthyl-conidin (Bd. XX, S. 157) (L., P.).

2. **2'-Oxy-2.5-diäthyl-piperidin, 5-Äthyl-2-[β -oxy-äthyl]-piperidin, β -[5-Äthyl-piperidyl-(2)]-äthylalkohol** $C_9H_{19}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \\ H_2C \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Bei der Reduktion von 5-Äthyl-2-[β -oxy-äthyl]-pyridin (S. 59) mit Natrium und Alkohol (PRAUSNITZ, B. 25, 2395). — Dickes Öl. Kp_{18} : $170-180^\circ$. Leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Alkohol und Äther.

3. **4'-Oxy-3.4-diäthyl-piperidin, 3-Äthyl-4-[β -oxy-äthyl]-piperidin, β -[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-äthylalkohol** $C_9H_{19}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ H_3C \cdot \dots \cdot NH \cdot \dots \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 3-Äthyl-4-[β -oxy-äthyl]-pyridin bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (KOENIGS, B. 35, 1355). — Öl. Oxydation: K. — $C_9H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: $124-126^\circ$ (K., BERNHART, B. 38, 3052). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol (K.).

4. **4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, Triacetonalamin** $C_9H_{19}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. B. Beim Behandeln von 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidon-(4) (Triacetonalamin, Syst. No. 3179) mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (HEINTZ, A. 183, 303), besser in schwach salzsauer gehaltener Lösung (E. FISCHER, B. 17, 1789). Durch elektrolitische Reduktion von Triacetonalamin in schwach alkal. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING D. R. P. 95623; C. 1898 I, 647; Frdl. 5, 795). — Tafeln (aus Äther), wasserhaltige Krystalle (aus Wasser). F: $128,5^\circ$ (H.), 129° (Chem. Fabr. SCHERING). Sublimiert von ca. 100° ab (H.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Äther (H.). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 2.2.6.6-Tetramethyl-4³-piperidein (Triacetonin, Bd. XX, S. 155) (F., B. 16, 1604). — $C_9H_{19}ON + HCl$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — $C_9H_{19}ON + HBr + 2Br$. Orangerot, krystallinisch. Zersetzt sich bei 160° (SAMTLEBEN, B. 31, 1147). Spaltet beim Behandeln mit verd. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure oder beim Kochen mit Wasser das addierte Brom ab (SA.). Liefert beim Schütteln mit verd. Natronlauge oder Soda-Lösung N-Brom-triacetonalkamin (SA.). — $2C_9H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe, kugelige Krystallaggregate (aus Wasser + Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther; wird durch salzsäurehaltigen Alkohol in das Hydrochlorid und $PtCl_4$ gespalten (H.).

4-Benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, O-Benzoyl-triacetonalkamin $C_{16}H_{23}O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot \dots \cdot NH \cdot \dots \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. B. Durch Erhitzen gleicher Mengen Triacetonalamin-hydrochlorid und Benzoylchlorid auf $140-150^\circ$ (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 90069; C. 1897 I, 351; Frdl. 4, 1215). — Krystallinisch. F: 97° . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

4-Oxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin, N-Methyl-triacetonalkamin $C_{10}H_{21}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. B. Man erhitzt Triacetonalamin mit Methyljodid und Methanol im Rohr 8 Stdn. auf 100° (E. FISCHER, B. 16, 1605). — Wasserhaltige Blättchen (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 74° ; leicht löslich in lauwarmem Wasser, scheidet sich beim Erhitzen der Lösung zum größten Teil als Öl ab (F., B. 16, 1606). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht N-Methyl-triacetonin (Bd. XX, S. 155) (F., B. 17, 1791). — $C_{10}H_{21}ON + HBr + 2Br$. Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 145° ; leicht löslich in Alkohol und Chloroform (SAMTLEBEN, B. 31, 1148). Gibt beim Behandeln mit Soda-Lösung N-Methyl-triacetonalkamin und wenig N-Brom-triacetonalkamin (S., B. 32, 664).

4 - Methoxy - 1.2.2.6.6 - pentamethyl - piperidin, N - Methyl - triacetonalkamin-methyläther $C_{11}H_{23}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2 \dot{C} - N(CH_3) - \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus der Natriumverbindung des N-Methyl-triacetonalkamins beim Kochen mit Methyljodid und Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 106492; C. 1900 I, 1081; *Frdl.* 5, 791). — Piperidinähnlich riechendes Öl. Kp: 217—221°. Schwer löslich in Wasser.

4-Benzoyloxy-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin, O-Benzoyl-N-methyl-triacetonalkamin $C_{17}H_{25}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2 \dot{C} - N(CH_3) - \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus der Natriumverbindung des N-Methyl-triacetonalkamins und Benzoylchlorid in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 106492; C. 1900 I, 1081; *Frdl.* 5, 791). — Dickflüssiges Öl.

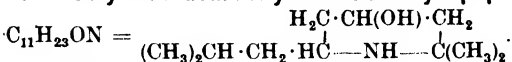
4 - Cinnamoyloxy - 1.2.2.6.6 - pentamethyl - piperidin, O - Cinnamoyl - N - methyl-triacetonalkamin $C_{19}H_{27}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2 \dot{C} - N(CH_3) - \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus der Natriumverbindung des N-Methyl-triacetonalkamins und Zimtsäurechlorid in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 106492; C. 1900 I, 1081; *Frdl.* 5, 791). — Öl. Kp: ca. 260°.

4-[Carbäthoxy-oxy]-1.2.2.6.6-pentamethyl-piperidin, O-Carbäthoxy-N-methyl-triacetonalkamin $C_{13}H_{25}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2 \dot{C} - N(CH_3) - \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus der Natriumverbindung des N-Methyl-triacetonalkamins und Chlorameisensäureäthylester in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 106492; C. 1900 I, 1081; *Frdl.* 5, 791). — Krystalle. F: 263°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

4 - Anilinoformyloxy - 1.2.2.6.6 - pentamethyl - piperidin, O - Anilinoformyl - N-methyl-triacetonalkamin $C_{17}H_{25}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2 \dot{C} - N(CH_3) - \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus der Natriumverbindung des N-Methyl-triacetonalkamins durch längeres Erhitzen mit Carbanilsäurechlorid in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 106492; C. 1900 I, 1081; *Frdl.* 5, 791). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 111—113°.

1 - Brom - 4 - oxy - 2.2.6.6 - tetramethyl - piperidin, N - Brom - triacetonalkamin $C_9H_{18}ONBr = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2 \dot{C} - NBr - \dot{C}(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus Triacetonalkamin und Brom (SAMTLEBEN, B. 31, 1148). Aus dem Perbromid des Triacetonalkamin-hydrobromids durch Schütteln mit verd. Natronlauge oder Soda-Lösung (S., B. 31, 1147). In geringer Menge bei der Einw. von Soda-Lösung auf das Perbromid des N-Methyl-triacetonalkamin-hydrobromids (S., B. 32, 664). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 101°; sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, etwas in siedendem Wasser (S., B. 31, 1148).

7. 4-Oxy-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin, Isovalerdiacetonalkamin



a) Niedrigerschmelzende Form. B. Entsteht im Gemisch mit der höherschmelzenden Form aus 2.2-Dimethyl-6-isobutyl-piperidon-(4) (Syst. No. 3179) bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach schwefelsauer gehaltener Lösung; man trennt die Isomeren durch Krystallisation aus Petroläther, worin die niedrigerschmelzende Form leichter löslich ist (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95622; C. 1898 I, 1048; *Frdl.* 5, 780). Aus der höherschmelzenden Form durch 20-stdg. Kochen mit amyalkoholischem Natriumamylat (Ch. F. SCH., D. R. P. 95621; C. 1898 I, 1048; *Frdl.* 5, 782). — F: 80—82° (Ch. F. SCH., D. R. P. 95622). — Über N-Alkyl-O-acyl-Derivate vgl. Ch. F. SCH., D. R. P. 102235; C. 1899 I, 1262; *Frdl.* 5, 789.

b) Höherschmelzende Form. B. Entsteht als einziges Reaktionsprodukt bei der elektrolytischen Reduktion des 2.2-Dimethyl-6-isobutyl-piperidons-(4) in schwach alkal. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95623; C. 1898 I, 647; *Frdl.* 5, 795). B. neben der niedrigerschmelzenden Form s. o. bei dieser. Durch Einw. von salpetriger Säure auf 4-Amino-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin (Syst. No. 3390) (HARRIES, D. R. P. 99005; C. 1898 II, 1190; *Frdl.* 5, 783). — Krystalle (aus Petroläther). F: 93—94° (Ch. F. SCH., D. R. P. 95623), 92—93° (H.). — Geht bei 20-stdg. Kochen mit amyalkoholischem Natriumamylat in die niedrigerschmelzende Form über (Ch. F. SCH., D. R. P. 95621; C. 1898 I, 1048; *Frdl.* 5, 782).

4-Benzoyloxy-2.2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin, O-Benzoyl-isovalerdiacetonalkamin $C_{19}H_{27}O_2N =$
$$H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_4H_9) \cdot CH_2$$

 $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} NH \text{---} \overset{\cdot}{C}(CH_3)_2$. B. Man erhitzt das Hydrochlorid des niedrigerschmelzenden Isovalerdiacetonalkamins mit Benzoylchlorid auf 130° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 97009; C. 1898 II, 237; *Frdl.* 5, 787). — Nadeln (aus Petroläther). F: 65—66°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

8. 4-Oxy-2.3.6-trimethyl-2.6-diäthyl-piperidin $C_{12}H_{25}ON =$

$$H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH \cdot CH_3$$

 $(C_2H_5)(CH_3)\overset{\cdot}{C} \text{---} NH \text{---} \overset{\cdot}{C}(CH_3)(C_2H_5)$. B. Entsteht in 2 stereoisomeren Formen durch Reduktion von 2.3.6-Trimethyl-2.6-diäthyl-piperidon-(4) (Syst. No. 3179) mit Natriumamalgam in schwach salzsauer gehaltener Lösung; man trennt die Isomeren durch Behandlung mit alkoh. Oxalsäure, wobei sich das saure Oxalat der einen Form abscheidet (TRAUBE, B. 41, 781). — Das Gemisch der beiden Isomeren ist ein unangenehm riechendes Öl und siedet unter 20 mm Druck bei 140°; mischbar mit Alkohol und Äther; schwer löslich in Wasser. — Saures Oxalat $C_{12}H_{25}ON + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 208° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

4-Benzoyloxy-2.3.6-trimethyl-2.6-diäthyl-piperidin $C_{19}H_{25}O_2N =$

$$H_2C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3$$

 $(C_2H_5)(CH_3)\overset{\cdot}{C} \text{---} NH \text{---} \overset{\cdot}{C}(CH_3)(C_2H_5)$. B. Man erhitzt das saure Oxalat des 4-Oxy-2.3.6-trimethyl-2.6-diäthyl-piperidins (s. o.) mit Benzoylchlorid auf 160° (T., B. 41, 781). — Fast farbloses Öl. Destilliert auch unter stark vermindertem Druck nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Die Salze wirken in wäßr. Lösung örtlich anästhesierend. — $C_{19}H_{25}O_2N + HCl$. Krystalle. F: 230°.

9. 4-Oxy-2.2-dimethyl-6-n-hexyl-piperidin, Oenanthdiacetonalkamin
 $C_{13}H_{27}ON =$
$$H_2C \cdot CH(OH) \cdot CH_2$$

 $CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot HC \text{---} NH \text{---} \overset{\cdot}{C}(CH_3)_2$. B. Durch elektrolytische Reduktion von 2.2-Dimethyl-6-n-hexyl-piperidon-(4) (Syst. No. 3179) in schwach alkal. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95623; C. 1898 I, 647; *Frdl.* 5, 795). — Schuppen (aus Petroläther). F: 77—79°. — Geht beim Kochen mit amyalkoholischem Natriumamylat in eine (nicht näher beschriebene) stereoisomere Form über (Ch. F. SCH., D. R. P. 95621; C. 1898 I, 1048; *Frdl.* 5, 782).

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$.

1. 2-Oxy-Δ¹-pyrrolin $C_4H_7ON =$
$$H_2C \text{---} CH_2$$

 $H_2\overset{\cdot}{C} \cdot N : \overset{\cdot}{C} \cdot OH$

2-Mercapto-Δ¹-pyrrolin $C_4H_7NS =$
$$H_2C \text{---} CH_2$$

 $H_2\overset{\cdot}{C} \cdot N : \overset{\cdot}{C} \cdot SH$ ist desmotrop mit Thio-α-pyrrolidon, Syst. No. 3179.

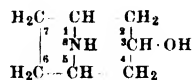
2-Methylmercapto-Δ¹-pyrrolin $C_5H_9NS =$
$$H_2C \text{---} CH_2$$

 $H_2\overset{\cdot}{C} \cdot N : \overset{\cdot}{C} \cdot S \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von Methyljodid auf das Kaliumsalz des Thio-α-pyrrolidons in Äther (TAFEL, LAWACZEK, B. 40, 2844). Durch Einw. von Methyljodid auf Thio-α-pyrrolidon in Benzol und Behandlung des entstandenen Hydrojodids mit Kalilauge (T., L., B. 40, 2845). — Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch. Kp_{755} : 170°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform; schwer löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion; löslich in verd. Säuren. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Methansulfonsäure. Liefert bei der Reduktion mit Zink und Essigsäure oder bei der elektrolytischen Reduktion Pyrrolidin und Methylmercaptan. — $C_5H_9NS + HI$. Farblose, sehr hygroskopische Nadeln von unangenehmem Geruch (aus Alkohol + Äther). F: 139°. Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol. Färbt sich an der Luft gelb. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer.

1 - Methyl - 2 - methylmercapto - Δ^1 - pyrroliniumhydroxyd $C_6H_{13}ONS =$

$$\begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ H_2C - N(CH_3)(OH) : C - S - CH_3 \end{array} - C_6H_{12}SN \cdot I.$$
B. Beim Stehenlassen von 2-Methylmercapto- Δ^1 -pyrrolin mit Methyljodid (TAFEL, LAWACZEK, *B.* **40**, 2847). Sehr hygroskopische Nadeln von unangenehmem Geruch. F: 122°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. Wird durch Kalilauge in Methylmercaptan und N-Methyl- α -pyrrolidon (Syst. No. 3179) gespalten.

2. 3-Oxy-nortropan, Nortropanol-(3) und Norpseudotropanol-(3), Nortropin und Norpseudotropin $C_7H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. Tritt in zwei als Nortropin und Norpseudotropin bezeichneten diastereoisomeren Formen auf, die beide intramolekular inaktiv sind. Zur Stereochemie der Tropin-Reihe vgl. WILLSTÄTTER, BODE, *B.* **33**, 416; GADAMER, *Ar.* **239**, 298; BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* **95**, 1966; Wl., BOMMER, *A.* **422** [1921], 18.



a) Nortropanol-(3), Nortropin, Tropigenin (Tropolin) $C_7H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1534, 1539. — **B.** Beim Behandeln von Tropin (S. 16) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (MERLING, *A.* **216**, 343). Aus Hydratropasäure-nortropylester (s. u.) beim Kochen mit Barytwasser (PESCI, *G.* **12**, 329). — *Darst.* Man trägt eine Lösung von 22,5 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser allmählich unterhalb 0° in eine Lösung von 10 g Tropin und 5 g Kaliumhydroxyd in 1 l Wasser ein, säuert die filtrierte Lösung mit Salzsäure an, dampft ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, verdunstet die alkoh. Lösung, versetzt den Rückstand mit wenig Wasser und viel festem Kaliumhydroxyd und zieht 30–40mal mit Äther aus; das aus der eingeeengten, auf 0° abgekühlten ätherischen Lösung ausgeschiedene Nortropin reinigt man durch Lösen in Alkohol-Äther und Einleiten von Kohlendioxyd, wodurch es als N-carbonsaures Salz (S. 37) gefällt wird (Wl., *B.* **29**, 1579). Die freie Base gewinnt man durch Zerlegung des salzsauren Salzes mit Silberoxyd (M.; PESCI). — Sublimiert beim Erhitzen auf 100° im Vakuum in Nadeln (M.). F: 161° (M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther (M.). Zieht an der Luft begierig Kohlendioxyd an (M.). — Das N-carbonsaure Salz wird bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig bei 55–65° in Nortropinon (Syst. No. 3180) übergeführt (Wl., *B.* **29**, 1581; D. R. P. 89999; *Frdl.* **4**, 1213). Zur Oxydation von Nortropin mit Chromschwefelsäure vgl. Wl., BODE, *B.* **34**, 520. Bei der Umsetzung von salzsaurem Nortropin mit Silbernitrit erhält man Nortropinnitrit (M., *A.* **216**, 346; vgl. ODDO, CESARIS, *G.* **44** II [1914], 216, 219). Beim Kochen von Nortropin mit Methyljodid in Alkohol entsteht Tropin-jodmethylester (S. 34) (M.). — $C_7H_{13}ON + HI$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (M.). — $C_7H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen und Körner (aus Wasser). F: 215–216° (Zers.) (Wl., *B.* **29**, 1638). Leicht löslich in Alkohol (M.; PE.). — $2C_7H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystallisiert aus verdunstender wäbriger Lösung meist wasserfrei in dunkelorange-farbenen Tafeln, manchmal auch mit 1 H_2O in orange-gelben Krystallen (M.). F: 247° (Zers.) (Wl., *B.* **29**, 1638). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.).

A. Funktionelle Derivate des Nortropins, die nur durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstanden sind.

α - Phenyl - propionsäure - nortropylester, Hydratropasäure - nortropylester, Hydratropoyl-nortropein, „Homohydroapoatropin“ $C_{16}H_{21}O_2N = HNC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. **B.** Bei der Oxydation des neutralen Sulfats des Hydratropoyltropeins (S. 20) bei 40° mit Kaliumpermanganat unter ständigem Neutralisieren der Flüssigkeit mit Schwefelsäure (PESCI, *G.* **12**, 287). — Schweres Öl. Etwas löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch und schmeckt sehr bitter. Absorbiert Kohlendioxyd unter Bildung des N-carbonsauren Salzes (S. 37). — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Hydratropasäure und Nortropin. Kocht man Hydratropasäure-nortropylester mit rauchender Salpetersäure auf, dampft die Lösung zur Trockne ein und versetzt den Rückstand mit alkoh. Kalilauge, so entsteht eine intensiv blutrote Färbung. — $2C_{16}H_{21}O_2N + H_2SO_4 + aq.$ Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$ (bei 100–110°). Gelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $2C_{16}H_{21}O_2N + 2HCl + PdCl_2$. Rötlichgelbe Tafeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_{16}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100–110°). Gelbe Oktaeder. Sehr schwer löslich in Wasser.

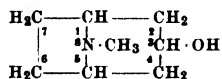
[1-Tropasäure] - nortropylester, Nor-1-hyoscyamin („Pseudo-hyoscyamin“) $(C_{16}H_{21}O_3N = HNC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH)$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. CARR, REYNOLDS, *Soc.* 101 [1912], 946, 950, 951. — V. In den Blättern von *Duboisia myoporoides* (MERCK, *Ar.* 231, 117). In der Wurzel von *Mandragora officinarum* (HESSE, *J. pr.* [2] 64, 276, 282). — Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 133—134° (M.), 140,5° (C., R.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Chloroform (M.). $[\alpha]_D^{20}$: —21,2° (absol. Alkohol; $p = 5$) (M.); $[\alpha]_D^{20}$: —23,0° (50%iger Alkohol; $c = 4$) (C., R.). — Wird bei der Hydrolyse mit Bariumhydroxyd in Tropasäure (M.) und Nortropin (C., R.) gespalten. — $C_{16}H_{21}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 174° (H.), 176° (M.), 178—179° (C., R.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (M.). — $2C_{16}H_{21}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (M.) oder $3H_2O$ (C., R.). Nadeln. Beginnt bei 116° zu sintern, zersetzt sich bei 150° (M.); beginnt bei 132° zu sintern, schmilzt bei 141° (C., R.).

B. Funktionelle Derivate des Nortropins, die durch Veränderung am Stickstoff bzw. Veränderung am Stickstoff und Hydroxyl entstanden sind.

1. N-Methylderivat (Tropin) und seine durch Veränderung der Hydroxylgruppe entstandenen Derivate.

Tropanol-(3), Tropin $C_8H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

Literatur: M. GUERBET, La tropine et ses dérivés [Paris 1904]. — Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, *B.* 31, 1538.



B. Neben etwas Pseudotropin (S. 38) durch 36—48-stdg. Schütteln von bromwasserstoffsäurem Tropidin (Bd. XX, S. 177) mit etwas über 1 Mol rauchender Bromwasserstoffsäure bei 35° und 24-stdg. Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Wasser auf 160° (LADENBURG, *B.* 35, 1160, 2295; *A.* 326, 379; vgl. dazu WILLSTÄTTER, *B.* 35, 1870; *A.* 326, 25, 27). Neben Atropasäure bei der Spaltung von Apotropin (S. 20) mit Barytwasser (PESCI, *G.* 12, 61; vgl. HESSE, *A.* 277, 296) oder glatter mit alkoh. Kalilauge (MERCK, *Ar.* 230, 139). Neben Atropasäure bzw. β -Isotropasäure beim Kochen von Belladonnin (S. 21) mit wäßrig-alkoholischer Bariumhydroxyd-Lösung (MERLING, *B.* 17, 382; MERCK, *Ar.* 231, 114) oder mit alkoh. Kalilauge (BÜCHHEIM, *Ar. Pth.* 5, 465; vgl. MA. POLONOVSKI, Mr. POLONOVSKI, *Bl.* [4] 45 [1929], 307). Neben l- bzw. dl-Tropasäure (und evtl. Atropin) bei der Hydrolyse von l-Hyoscyamin (S. 24) durch längeres Aufbewahren mit Wasser oder wäßr. Alkohol (GADAMER, *Ar.* 239, 302, 320), durch mehrstündiges Kochen mit Wasser (MERCK, *Ar.* 231, 116; GA., *Ar.* 239, 304), durch Erwärmen mit Barytwasser auf 60° (LA., *B.* 13, 254, 608; *A.* 206, 292) oder bei der Einw. von Natriumhydroxyd in wäßr. Alkohol (WILL, BREDIG, *B.* 21, 2788; vgl. GA., *Ar.* 239, 302). Aus Atropin durch längeres Kochen mit Wasser und der zur Lösung gerade ausreichenden Menge Alkohol, neben dl-Tropasäure (AMENOMIYA, *Ar.* 240, 500), durch Kochen mit heiß gesättigtem Barytwasser, neben Atropasäure (KRAUT, *A.* 128, 281; 133, 87), durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 120° (KRAUT, *A.* 133, 97), neben Tropa-, Atropa- und α - und β -Isotropasäure (LOSSEN, *A.* 138, 231; vgl. FITTIG, *A.* 206, 35). Als Hauptprodukt bei der elektrolytischen Reduktion von Tropinon (Syst. No. 3180) in schwach alkal. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 96362; *C.* 1898 I, 1251; *Frdl.* 5, 796), neben Pseudotropin (MERCK, D. R. P. 115517; *C.* 1900 II, 1168; *Frdl.* 6, 1149) und Tropan (Wl., *B.* 38, 1985 Anm. 1). Durch Reduktion von Tropinon mit Zinkstaub + Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) bei 0°, neben Pseudotropin und Tropan (Wl., IGLAUER, *B.* 33, 1173).

Tafeln (aus absol. Äther). Sehr hygroskopisch (LADENBURG, *B.* 13, 608; *A.* 206, 294). F: 61,2° (KRAUT, *A.* 133, 88), 62° (LA., *B.* 13, 608; *A.* 206, 294), 63° (SCHMIDT, *A.* 208, 214). Kp: 229° (LA., *B.* 12, 942 Anm. 2; 13, 608; *A.* 206, 229), 233° (korr.) (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 942). Verflüchtigt sich langsam bei der Destillation mit Wasserdampf (Wl., *A.* 326, 40). D_4^{20} : 1,0392 (EJCKMAN, *B.* 25, 3073). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1173,6 kcal/Mol (GAUDECHON, *Bl.* [4] 1, 683). n_D^{20} : 1,4869; n_D^{25} : 1,4956 (EIJ., *B.* 25, 3073). Optisch inaktiv (GADAMER, *Ar.* 239, 320). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* 34, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 62). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; bleibt beim Verdunsten dieser Lösungen ölig zurück (Kr.). Hydrolysenkonstante des Hydrochlorids: VELEY, *Soc.* 95, 2.

Tropin gibt mit Natrium in siedendem Äther eine Natrium-Verbindung, die durch Wasser in die Base und Natronlauge zersetzt wird (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 108223; *C.* 1900 I, 1082; *Frdl.* 5, 790). Wird durch längeres Kochen mit Natriumamylat-Lösung in Pseudotropin übergeführt (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 944; D. R. P. 88270; *Frdl.* 4, 1212). Gibt bei der elektrolytischen Oxydation in saurer oder schwach alkalischer Lösung Tropinon (MERCK, D. R. P. 118607; *C.* 1901 I, 712; *Frdl.* 6, 1146); arbeitet man ohne Diaphragma, so erhält man infolge Reduktion des zunächst entstehenden Tropinons an der Kathode als Hauptprodukt Pseudotropin (MERCK, D. R. P. 128855; *C.* 1902 I, 609; *Frdl.* 6, 1150).

Wird durch Wasserstoffperoxyd zu Tropin-N-oxyd (S. 33) oxydiert (MERLING, *B.* **25**, 3124; vgl. WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* **31**, 1553; MA. POLONOVSKI, MI. POLONOVSKI, *C. r.* **180** [1925], 1755; *Bl.* [4] **39** [1926], 1148, 1161). Liefert bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Bleidioxyd bei 60—70° (MERCK, D. R. P. 117629; *C.* **1901 I**, 429; *Frdl.* **6**, 1145) oder bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromsäure in essigsaurer Lösung bei 60—70° (WI., *B.* **29**, 396; D. R. P. 89597; *Frdl.* **4**, 1213) Tropinon. Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure entstehen je nach den Versuchsbedingungen Tropinon (CIAMICIAN, SILBER, *B.* **29**, 490) oder dl-Tropinsäure (Syst. No. 3274) (MERL., *A.* **216**, 348; LIEBERMANN, *B.* **24**, 612; vgl. WI., *B.* **31**, 1540) und dl-Ekgoninsäure (Syst. No. 3366) (LIE., *B.* **24**, 612; vgl. WI., BODE, *B.* **34**, 520). Bei der Einw. von Kaliumpermanganat erhält man in alkal. Lösung Nortropin (S. 15) (MERL., *A.* **216**, 343), in schwefelsaurer Lösung Tropinon (WI., *B.* **33**, 1169; MERCK, D. R. P. 117628; *C.* **1901 I**, 429; *Frdl.* **6**, 1144). Überschüssiges Kaliumpermanganat oxydiert zu Kohlendioxyd, Ammoniak und Oxalsäure (MERL., *A.* **216**, 341). Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung bei mäßiger Wärme führt zu Tropinon (MERCK, D. R. P. 117630; *C.* **1901 I**, 429; *Frdl.* **6**, 1145). Beim Erwärmen mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid entsteht 3-Chlor-tropin (Bd. XX, S. 142) (WI., VERAGUTH, *B.* **38**, 1991). Bei der Einw. von unterchloriger Säure in wäbr. Lösung wird die Verbindung $C_8H_9ONCl_2$ (S. 18) erhalten (EINHORN, L. FISCHER, *B.* **25**, 1393). Durch Einw. von Salpetersäure (D: 1,25) bei 100° entstehen Nitryltropin (S. 33) und Oxalsäure (LADENBURG, *B.* **15**, 1025). Tropin geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig auf 180° oder glatter beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig auf 165° in Tropidin (Bd. XX, S. 177) über (LA., *B.* **12**, 944; *A.* **217**, 117, 118). Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (bei 0° gesättigt) auf 170—180° (VAN SON, *C.* **1898 II**, 666; E. SCHMIDT, KIRCHER, *C.* **1906 I**, 1467) oder mit Bromwasserstoff-Eisessig auf 100° (EIN., *B.* **23**, 2891) entsteht das bromwasserstoffsäure Salz der α -Form des 3-Brom-tropans (Bd. XX, S. 142). Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 140° bilden sich jodwasserstoffsäures 3-Jod-tropin und Tropidin; bei 150° entsteht nur Tropidin (LA., *B.* **14**, 227; **16**, 1408; *A.* **217**, 123). Bei der Destillation von Tropin mit Natronkalk entstehen hauptsächlich Methylamin, Wasserstoff und Tropiliden (Bd. V, S. 280) (LA., *B.* **14**, 230; *A.* **217**, 116; vgl. WI., *B.* **31**, 1544; *A.* **317**, 215).

Tropin vereinigt sich mit Methyljodid unter starker Wärmeentwicklung zu Tropin-jodmethylat (S. 34); man läßt zweckmäßig die Reaktion in alkoholischer (MERLING, *B.* **14**, 1829; *A.* **216**, 331) oder in siedender wäßriger (LADENBURG, *B.* **14**, 2127; *A.* **217**, 129) Lösung vor sich gehen. Die Natrium-Verbindung des Tropins gibt beim Kochen mit Methyljodid in Äther Tropinmethyläther (S. 18) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 106492; *C.* **1900 I**, 1082; *Frdl.* **5**, 792). Beim Kochen von Tropin mit Essigsäureanhydrid entsteht Acetyltropin (S. 18) (MERCK, Bericht über das Jahr 1894, S. 7; *C.* **1895 I**, 434). Erhitzt man Tropin mit Chloressigsäure auf 130°, so wird N-Carboxymethyl-tropiniumchlorid (S. 37) gebildet (VAN SON, *Ar.* **235**, 685; *C.* **1898 II**, 889). Beim Eindampfen von Tropin mit Benzoesäure und verd. Salzsäure erhält man Benzoyltropin (S. 19) (LA., *A.* **217**, 96). Dieses entsteht auch beim Kochen von Tropin mit überschüssigem Benzoylchlorid (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* **95**, 1970), beim Erhitzen von salzsäurem Tropin mit Benzoylchlorid im Wasserbad (JOWETT, PYMAN, *Soc.* **95**, 1028) oder bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des Tropins in Äther (Ch. F. SCH., D. R. P. 106492; *C.* **1900 I**, 1081; *Frdl.* **5**, 792). Durch Neutralisieren der wäbr. Lösung von Tropin mit dl-Tropasäure und wiederholtes Eindampfen des entstandenen tropasäuren Tropins mit verd. Salzsäure bildet sich Atropin (LA., *B.* **12**, 942; **13**, 104; *A.* **217**, 78; AMENOMIYA, *Ar.* **240**, 501); wendet man d- bzw. l-Tropasäure an, so erhält man d- bzw. l-Hyoscyamin (S. 24) (A., *Ar.* **240**, 502). — Tropin erzeugt bei lokaler Anwendung keine Erweiterung der Pupille (BUCHHEIM, *Ar. Pth.* **5**, 467). Zur physiologischen Wirkung vgl. ferner GOTTILIEB, *Ar. Pth.* **37**, 218; CUSHNY in HEFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 647.

$C_8H_{11}ON + HCl$. Zerfließliche Nadeln (PFEIFFER, *A.* **126**, 279). — $C_8H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln. Triklin pinakoidal (JANDER, *Z. Kr.* **20**, 251; *B.* **24**, 1631; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **5**, 876). F: 210—212° (Zers.) (SCHMIDT, *A.* **208**, 215), 203,5° (LADENBURG, *B.* **35**, 1161). Ziemlich schwer löslich in Wasser (LA., *B.* **24**, 1630). — $C_8H_{11}ON + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 246° (Zers.) (LA., *B.* **24**, 1631). — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Tafeln oder Säulen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *A.* **206**, 296; MILCH, *B.* **24**, 1639; STEINMETZ, *J. pr.* [2] **186**, 201; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **5**, 876). F: 198—200° (Zers.) (SCH., *A.* **208**, 215), 197,5° (Zers.) (LA., *B.* **35**, 1161), 197—198° (Hesse, *J. pr.* [2] **66**, 202). Löslich in 30 Tln. Wasser bei 12° (HE.). Leicht löslich in warmem Wasser, unlöslich in Alkohol (KRAUT, *A.* **133**, 89). Bildet mit Scopolinchloroplatinat eine Doppelverbindung $C_8H_{11}ON + C_8H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (Syst. No. 4219) (HE.). — Pikrat $C_8H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (KA., *A.* **133**, 90), trapezförmige oder langgestreckte, sechseckige Tafeln (WILLSTÄTTER, IGLAUER, *B.* **33**, 1173). Zeigt starken Pleochroismus (WI., *B.* **29**,

399). Färbt sich oberhalb 270° dunkel und zersetzt sich bei ca. 275° , ohne zu schmelzen (Wl., I.). 100 Tle. Wasser lösen bei 16° 0,462 Tle. (Wl., I.). — Salz der *cis*-Zimtsäure (Bd. IX, S. 591) $C_8H_{15}ON + C_8H_8O_2$. Krystalle. F: 138° (LIEBERMANN, B. 24, 1107). — Salz der [d-Campher]- β -sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_8H_{15}ON + C_{10}H_{16}O_4S$. Tafeln (aus Alkohol + Essigester oder aus Chloroform). F: 236° ; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; $[\alpha]_D^{20} + 32,1^\circ$ (Chloroform; $c = 1,5$), $+ 13,6^\circ$ (Wasser; $c = 1,6$) (BARROWCLIFF, TUTIN, Soc. 95, 1970).

Verbindung $C_7H_9ONCl_2$, vielleicht auch $C_7H_9ONCl_2 = ClNC_7H_7Cl \cdot OH$ (vgl. WILLSTÄTTER, IGLAUER, B. 33, 1636, 1639 Anm. 2). B. Man läßt eine wäbr. Lösung von Tropin ein bis zwei Tage mit unterchloriger Säure im Dunkeln stehen (EINHORN, L. FISCHER, B. 25, 1393). — Prismen (aus Äther). F: 111° ; sublimierbar; beim Kochen mit Alkohol oder Salzsäure entsteht eine Verbindung $C_7H_9ONCl_4$ (s. u.) (E., F.).

Verbindung $C_7H_9ONCl_4$, vielleicht auch $C_7H_9ONCl_4 = HNC_7H_7Cl \cdot OH$ (vgl. WILLSTÄTTER, IGLAUER, B. 33, 1639 Anm. 2). B. Beim Kochen der Verbindung $C_7H_9ONCl_2$ (s. o.) mit absol. Alkohol oder mit Salzsäure (EINHORN, L. FISCHER, B. 25, 1393). — Krystalle. F: 108° (E., F.). — Hydrochlorid. Blättchen. F: 162° ; wird durch Wasser hydrolysiert (E., F.).

a) O-Alkylderivat des Tropins.

Methyltropyläther, Tropinmethyläther $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Kochen der Natriumverbindung des Tropins mit Methyljodid in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 106492; *Frdd.* 5, 792; C. 1900 I, 1082). — Krystallinisches Pulver. F: oberhalb 300° . Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwerer in Äther.

b) O-Acylderivate des Tropins (Tropeine), entstanden durch Kuppelung mit Carbonsäuren und Oxy-carbonsäuren, soweit sie in diesem Handbuch vor Tropensäure (Bd. X, S. 261) abgehandelt sind.

Essigsäure-tropylester, Acetyltropein $C_{10}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Tropin mit Essigsäureanhydrid (MERCK, Bericht über das Jahr 1894, S. 7; C. 1895 I, 434). — Flüssigkeit. Kp: $235-237^\circ$; löslich in Wasser, Alkohol und Äther (M.). — Physiologische Wirkung: GOTTLEB, *Ar. Pth.* 37, 219. — $C_{10}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 193° ; ziemlich schwer löslich in Wasser (M.).

α -Chlor-propionsäure-tropylester, [α -Chlor-propionyl]-tropein $C_{11}H_{18}O_2NCl = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von salzsauerm Tropin mit α -Chlor-propionylchlorid auf $100-110^\circ$ (WOLFFENSTEIN, ROLLE, B. 41, 737). — Geht bei mehrstündigem Aufbewahren für sich oder 5-wöchigem Stehenlassen in 10%iger Benzol-Lösung in salzsaures Acryloyltropein (S. 19) über. — Chlorosaurat. Gelbe Schuppen. F: 131° . — Pikrat $C_{11}H_{18}O_2NCl + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 211° (Zers.).

β -Chlor-propionsäure-tropylester, [β -Chlor-propionyl]-tropein $C_{11}H_{18}O_2NCl = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. B. Aus salzsauerm Tropin und β -Chlor-propionylchlorid bei 140° (WOLFFENSTEIN, ROLLE, B. 41, 738). — Geht bei 4-tägigem Stehenlassen in 10%iger Benzol-Lösung in salzsaures Acryloyltropein über. — $C_{11}H_{18}O_2NCl + HCl + AuCl_3$. F: 135° . — $2C_{11}H_{18}O_2NCl + 2HCl + PtCl_4$. F: 205° . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{18}O_2NCl + C_6H_5O_7N_3$. F: 222° .

α, β -Dibrom-propionsäure-tropylester, [α, β -Dibrom-propionyl]-tropein $C_{11}H_{17}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. B. Beim Schütteln der schwefelsauren Lösung von Acryloyltropein mit Bromwasser (WOLFFENSTEIN, ROLLE, B. 41, 738). — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2NBr_2 + C_6H_5O_7N_3$. F: 185° .

α -Chlor-buttersäure-tropylester, [α -Chlor-butyryl]-tropein $C_{12}H_{20}O_2NCl = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Analog [α -Chlor-propionyl]-tropein (s. o.) (WOLFFENSTEIN, ROLLE, B. 41, 739). — Geht bei 35-tägigem Stehenlassen in Benzol-Lösung in salzsaures Crotonoyltropein (S. 19) über. — Chlorosaurat. F: 125° . — $2C_{12}H_{20}O_2NCl + 2HCl + PtCl_4$. F: 212° . — Pikrat. F: 209° .

β -Chlor-buttersäure-tropylester, [β -Chlor-butyryl]-tropein $C_{12}H_{20}O_2NCl = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_3$. B. Analog [β -Chlor-propionyl]-tropein (WOLFFENSTEIN, ROLLE, B. 41, 739). — Geht bei 6-tägigem Stehenlassen der 10%igen Benzol-Lösung in salzsaures Crotonoyltropein über. — Chlorosaurat. F: 137° . — Chloroplatinat. Nadeln. F: $210-212^\circ$. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{20}O_2NCl + C_6H_5O_7N_3$. F: 216° .

γ -Chlor-buttersäure-tropylester, [γ -Chlor-butyryl]-tropein $C_{12}H_{20}O_2NCl = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. B. Beim Erhitzen von salzsauerm Tropin mit γ -Chlor-butyrylchlorid auf 170° (WOLFFENSTEIN, ROLLE, B. 41, 739). — Geht in 10%iger Benzol-

Lösung bei 30-tägigem Stehenlassen in salzsaures Vinylacetyl-tropein (s. u.) über. — $2C_{11}H_{20}O_2NCl + 2HCl + PtCl_4$. F: 208°.

α,β -Dibrom-buttersäure-tropylester, [α,β -Dibrom-butyryl]-tropein $C_{11}H_{19}O_2NBr_2$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln von Crotonoyltropein in schwefelsaurer Lösung mit Brom (WOLFFENSTEIN, ROLLE, B. 41, 739). — Pikrat $C_{11}H_{19}O_2NBr_3 + C_6H_5O_7N_3$.

Acrylsäure-tropylester, Acryloyltropein $C_{11}H_{17}O_2N$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH_2$. B. Entsteht aus [α -Chlor-propionyl]-tropein oder rascher aus [β -Chlor-propionyl]-tropein beim Stehenlassen in 10%iger Benzol-Lösung (WOLFFENSTEIN, ROLLE, B. 41, 737, 738). — Beim Schütteln der schwefelsauren Lösung mit Bromwasser bildet sich [α,β -Dibrom-propionyl]-tropein. — Pikrat $C_{11}H_{17}O_2N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle. F: 198°.

Vinylessigsäure-tropylester, Vinylacetyl-tropein $C_{11}H_{19}O_2N$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$. B. Beim Stehenlassen von [γ -Chlor-butyryl]-tropein in 10%iger Benzol-Lösung (WOLFFENSTEIN, ROLLE, B. 41, 739). — Chloroplatinat. F: 204°.

Crotonsäure-tropylester, Crotonoyltropein $C_{12}H_{19}O_2N$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_2$. B. Entsteht aus [α -Chlor-butyryl]-tropein oder rascher aus [β -Chlor-butyryl]-tropein beim Stehenlassen in 10%iger Benzol-Lösung (WOLFFENSTEIN, ROLLE, B. 41, 739). — Beim Bromieren in schwefelsaurer Lösung entsteht [α,β -Dibrom-butyryl]-tropein. — Pikrat. Gelbe Plättchen. Zersetzt sich bei 190°.

Benzoesäure-tropylester, Benzoyltropein $C_{18}H_{21}O_2N$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Eindampfen von Tropin mit Benzoesäure und verd. Salzsäure (LADENBURG, A. 217, 96). Beim Kochen von Tropin mit überschüssigem Benzoylchlorid (BARROWCLIFF, TUTIN, Soc. 95, 1970). Beim Erhitzen von salzsaurem Tropin mit Benzoylchlorid im Wasserbad (JOWETT, PYMAN, Soc. 95, 1028). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf die Natriumverbindung des Tropins in Äther (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 106492; C. 1900 I, 1081; *Frdl.* 5, 792). — Blättchen mit 2 H₂O, die bei 58° schmelzen; verliert über Schwefelsäure 1½ H₂O und schmilzt dann bei 37°; krystallisiert aus entwässerter ätherischer Lösung in wasserfreien Krystallen vom Schmelzpunkt 41–42° (LA.). Unzersetzt destillierbar (LA.). Kp: 175–180° (Chem. Fabr. SCHER.). Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (LA.). Wird durch Kochen mit Wasser zersetzt (Chem. Fabr. SCHER.). Wirkt mydriatisch (BUCHHEIM, *Ar. Pth.* 5, 467; J., P., Soc. 95, 1024) und lokalanästhesierend (FILEHNE, C. 1887, 414). — $C_{15}H_{19}O_2N + HCl$. Prismen (aus absol. Alkohol). F: 275° (korr.); leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (J., P.). — $C_{15}H_{19}O_2N + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (LA.). — $C_{15}H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 190–192° (korr.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (J., P.). — $2C_{15}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser (LA.). — Pikrat $C_{15}H_{19}O_2N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe, spitze Tafeln. F: 252–255° (korr.) (J., P.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (LA.). — Salz der [d-Campher]- β -sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) $C_{15}H_{19}O_2N + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 240°; $[\alpha]_D^{20}$: +10,8° (Wasser; c = 2) (BARROWCLIFF, TUTIN, Soc. 95, 1971).

Phenylessigsäure-tropylester, Phenylacetyl-tropein $C_{16}H_{21}O_2N$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Tropin und Phenylessigsäure beim Eindampfen mit sehr verd. Salzsäure (LADENBURG, A. 217, 98). Beim Erhitzen von salzsaurem Tropin mit Phenylacetylchlorid im Wasserbad (JOWETT, PYMAN, Soc. 95, 1028). — Öl. Wirkt mydriatisch (J., P., Soc. 95, 1021). — $C_{15}H_{19}O_2N + HBr$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (LA.). — $2C_{15}H_{19}O_2N + H_2SO_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$. Tafeln (aus Aceton). F: 107–108° (korr.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Aceton (J., P.; vgl. LA.). — $C_{15}H_{19}O_2N + HCl + AuCl_3$ (im Vakuum über Schwefelsäure und Kalk getrocknet) (LA.). Gelbe Blättchen (aus Wasser) (LA.). sechseckige Tafeln (aus absol. Alkohol) (J., P.). Sinterf. bei 167°, schmilzt bei 179° (korr.); schwer löslich in Wasser und Alkohol (J., P.). — $2C_{15}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Würfel (aus salzsäurehaltigem Wasser) (LA.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 170–171° (korr.) (J., P.).

Phenylchloroessigsäure-tropylester, Phenylchloroacetyl-tropein $C_{16}H_{20}O_2NCl$ = $CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Phenylchloroessigsäurechlorid mit salzsaurem Tropin im Wasserbad (JOWETT, PYMAN, Soc. 95, 1024). — Körnige, zerfließliche Masse. Wirkt mydriatisch. — $C_{15}H_{20}O_2NCl + HCl$. Nadeln (aus Aceton). F: 205–206° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton. — $C_{15}H_{20}O_2NCl + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Körnchen (aus absol. Alkohol). F: 148–149° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 203–204° (korr.).

α -Phenyl-propionsäure-tropylester, Hydratropasäure-tropylester, Hydratropoyltropein (Hydroapopatropin) $C_{17}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Apotropin (s. u.) mit Natriumamalgam (PESCI, *G.* 11, 547; 12, 285). — Öl. Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in durch Schwefelsäure neutral gehaltener Lösung Hydratropasäure-nortropylester (S. 15) (*P.*, *G.* 12, 287). Zerfällt in alkal. Lösung leicht in Hydratropasäure und Tropin (*P.*, *G.* 12, 286). Bildet mit Quecksilberchlorid eine kristallisierte Verbindung (*P.*, *G.* 11, 547).

β -Chlor- α -phenyl-propionsäure-tropylester, [β -Chlor-hydratropoyl]-tropein $C_{17}H_{22}O_2NCl = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_2Cl) \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt das Chlorid der β -Chlor-hydratropasäure (dargestellt durch Behandeln von β -Chlor-hydratropasäure mit Thionylchlorid bei 100°) mit trockenem salzsaurem Tropin im Wasserbad (WOLFFENSTEIN, MAMLOCK, *B.* 41, 728). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in Äther. Lagert sich beim Verdunsten der äther. Lösung in salzsaurem Apotropin (s. u.) um. — Wirkt mydriatisch (*W.*, *M.*, *B.* 41, 732). — Beim Eindampfen des salzsauren Salzes mit wenig rauchender Salpetersäure und Betupfen des Rückstands mit alkoh. Kali erhält man eine violette Färbung. — $C_{17}H_{22}O_2NCl + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F.* 167–170°. — $2C_{17}H_{22}O_2NCl + 2Cl_2 + PtCl_4$. Orangegelb. Sintert bei 60° zu einer granatrotten Masse zusammen. — Pikrat. Krystallinisch. *F.* 204°.

β -Brom- α -phenyl-propionsäure-tropylester, [β -Brom-hydratropoyl]-tropein $C_{17}H_{22}O_2NBr = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_2Br) \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt das Bromid der β -Brom-hydratropasäure (erhalten durch Einw. von Phosphorpentabromid auf β -Brom-hydratropasäure) oder Tropasäure mit bromwasserstoffsäurem Tropin (Chininfabrik BÜCHLER & Co., D. R. P. 151 189; *C.* 1904 I, 1586; *Frld.* 7, 694; WOLFFENSTEIN, MAMLOCK, *B.* 41, 730). — Verhält sich analog dem [β -Chlor-hydratropoyl]-tropein (*W.*, *M.*). Zeigt schwächere mydriatische Wirkung als dieses (*W.*, *M.*, *B.* 41, 732). — $C_{17}H_{22}O_2NBr + HBr$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol-Äther). *F.* 180° (*W.*, *M.*).

Zimtsäure-tropylester, Cinnamoyltropein $C_{17}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eindampfen von Tropin mit Zimtsäure und verd. Salzsäure (LADENBURG, *A.* 217, 100). Beim Erhitzen von salzsaurem Tropin mit Zimtsäurechlorid (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 95, 1029). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in β -oxy- β -phenyl-propionsäures Tropin bei 125° (*J.*, *P.*; vgl. *LA.*, *A.* 217, 101). — Krystallisiert nach LADENBURG in Blättchen (aus wäßr. Alkohol), die bei 70° schmelzen, nach JOWETT, PYMAN in Nadeln mit 1 H_2O (aus Petroläther), die bei 45–46° (korr.) schmelzen, beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum wasserfrei werden und dann bei 36–37° (korr.) schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln (*LA.*; *J.*, *P.*). — Wirkt nicht mydriatisch (*LA.*; *J.*, *P.*), ist jedoch ein starkes Gift (*LA.*). — $C_{17}H_{21}O_2N + HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder Essigester). *F.* 272° (korr.) (Zers.); ziemlich schwer löslich in Wasser und Essigester, leicht in Alkohol (*J.*, *P.*). — $C_{17}H_{21}O_2N + HBr + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Essigester). *F.* 254–255° (korr.); schwer löslich in Wasser und Essigester (*J.*, *P.*). — $2C_{17}H_{21}O_2N + H_2SO_4 + 5H_2O$. Tafeln (aus Essigester). *F.* 227–229° (korr.); ziemlich leicht löslich in Wasser (*J.*, *P.*). — $C_{17}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser) (*LA.*), gelbe Tafeln (aus Alkohol) (*J.*, *P.*). *F.* 174–175° (korr.) (*J.*, *P.*). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (*LA.*). — $2C_{17}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (*LA.*). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.* 244–245° (korr.) (*J.*, *P.*).

Atropasäure-tropylester, Atropoyltropein, Apotropin (Atropamin) $C_{17}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot C_6H_5$. *V.* und *B.* Wurde aus der Wurzel von *Atropa belladonna* isoliert (HESSE, *A.* 261, 87, 91, 105; 271, 121; 277, 290; vgl. MERCK, *Ar.* 230, 136; 231, 110); das primäre Vorkommen in der Pflanze ist fraglich (vgl. *HE.*, *A.* 277, 299; CZAPEK, *Biochemie der Pflanzen*, 2. Aufl. Bd. III [Jena 1921], S. 285; OSADA, *Ar.* 262 [1924], 278). Entsteht aus l-Hyoscyamin, Atropin oder deren Sulfaten durch Lösen in konz. Schwefelsäure und sofortiges Eingießen der Lösung in kaltes Wasser oder durch Erwärmen mit Phosphorpentoxyd, Acetanhydrid oder Benzoesäureanhydrid auf 85° (*HE.*, *A.* 277, 292; vgl. SCHMIDT, *Ar.* 232, 430). Beim Eintragen von Atropin in auf 50° erwärmte rauchende Salpetersäure (PESCI, *G.* 10, 429; 11, 538; 12, 60; *R. A. L.* [3] 9, 148) oder Stehenlassen von Atropin bzw. Atropinsulfat mit Salpetersäure (*D.* 1,381) bei gewöhnlicher Temperatur (HESSE, *A.* 277, 292). Beim Eindunsten der äther. Lösung von [β -Chlor-hydratropoyl]-tropein (s. o.) oder von [β -Brom-hydratropoyl]-tropein (WOLFFENSTEIN, MAMLOCK, *B.* 41, 729, 730). In geringer Menge beim Eindampfen von Tropin mit Atropasäure und verd. Salzsäure (LADENBURG, *A.* 217, 102). — Prismen (aus Chloroform). *F.* 60–62° (PESCI, *R. A. L.* [3] 9, 148; *G.* 11, 538), 62° (*Wo.*, *MA.*). Schwer löslich in Wasser, leichter in Ligroin und Isoamylalkohol, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol (*PE.*, *R. A. L.* [3] 9, 148; *G.* 11, 538). Wird aus essigsaurer Lösung durch Natrium-

chlorid als Hydrochlorid gefällt (H.E., A. 261, 91; 271, 121). — Apotropin wird durch Natrium-amalgam zu Hydrotropoyltropein (S. 20) reduziert (P.E., G. 11, 547; 12, 285). Apotropin polymerisiert sich zu Belladonnin (s. u.), wenn es in kristallisiertem Zustande oder in alkoh. Lösung aufbewahrt oder auf 120—130° erhitzt oder in konz. Schwefelsäure gelöst oder mit mäßig konz. Salzsäure erwärmt wird (H.E., A. 261, 96; 271, 124; 277, 294, 295). Dieselbe Umwandlung erfolgt auch beim Kochen von Apotropin mit wäßr. Alkalilauge oder mit Barytwasser (H.E., A. 277, 294). Beim Kochen mit Barytwasser erfolgt auch hydrolytische Spaltung in Tropin und Atropasäure (P.E., G. 12, 61; vgl. H.E., A. 277, 296); dieselbe Zersetzung erfolgt glatt bei Anwendung von alkoh. Kalilauge (M.E., Ar. 230, 139). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° entstehen 3-Chlor-tropan (Bd. XX, S. 142) und Atropasäure bzw. Polymerisationsprodukte der letzteren (MA. POLONOVSKI, MI. POLONOVSKI, C. r. 188 [1929], 181; Bl. [4] 45 [1929], 307, 310; vgl. P.E., R. A. L. [3] 9, 152; G. 11, 538; H.E., A. 261, 103; 271, 121; 277, 296, 297). — Apotropin zeigt keine (oder nur sehr schwache) mydriatische Wirkung (MALAGOLA, G. 10, 430; R. A. L. [3] 9, 157; G. 11, 539; BERLIN, A. 261, 96; vgl. ferner CUSHNY in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pathologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 646). Zur sonstigen physiologischen Wirkung vgl. MALAGOLA; CUSHNY. — $C_{17}H_{21}O_2N + HCl$. Blättchen. F: 237—239° (M.E., Ar. 230, 137). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther; wird aus seiner wäßr. Lösung durch Natriumchlorid gefällt (H.E., A. 261, 93). — $C_{17}H_{21}O_2N + HBr$. Blättchen. F: 248° (POL., POL., Bl. [4] 45, 306 Anm. 2). Schwer löslich in kaltem Wasser (H.E., A. 261, 94; M.E., Ar. 230, 137). — $C_{17}H_{21}O_2N + H_2SO_4 + 5H_2O$. Blättchen (P.E., R. A. L. [3] 9, 150; G. 11, 538). — $C_{17}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (LA., A. 217, 102). F: 112° (H.E., A. 261, 94), 110—111° (M.E., Ar. 230, 138). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M.E.). — $C_{17}H_{21}O_2N + HCl + HgCl_2$. Blättchen. Sintert bei 115° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; ziemlich leicht löslich in Wasser (M.E., Ar. 230, 138). — $2C_{17}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Schuppen. F: 212—214° (Zers.); fast unlöslich in kaltem Wasser (M.E., Ar. 230, 138). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 166—168°; schwer löslich in kaltem Wasser (M.E., Ar. 230, 138).

Dimerer(?) Atropasäure-tropylester, dimeres(?) Atropoyltropein, Belladonnin ($C_{17}H_{21}O_2N$)₂. Die Einheitlichkeit ist fraglich. Zur Konstitution vgl. MA. POLONOVSKI, MI. POLONOVSKI, C. r. 188 [1929], 180; Bl. [4] 45 [1929], 308. — V. und B. Wurde aus käuflichen, aus Atropa belladonna hergestellten Präparaten von rohem Atropin und rohem Belladonnin isoliert (HÜBSCHMANN, J. 1858, 376; KRAUT, A. 148, 239; B. 13, 165; BUCHHEIM, Ar. Pth. 5, 464; MERLING, B. 17, 381; vgl. HESSE, A. 261, 88; 271, 123; MERCK, Ar. 230, 134; das primäre Vorkommen in der Pflanze ist fraglich (vgl. HESSE, A. 277, 299; ROSCOE-SCHORLEMMER, Lehrbuch der organischen Chemie, Tl. 6 [Braunschweig 1901], S. 102; CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. III [Jena 1921], 281, 285; OSADA, Ar. 262 [1924], 278). Entsteht aus Atropin oder l-Hyoscyamin bei mehrstündigem Erhitzen auf 120° bis 130° oder beim Stehenlassen ihrer Lösungen in konz. Schwefelsäure (HESSE, A. 277, 295). Aus Apotropin beim Erhitzen auf 120—130° (H., A. 277, 294), beim Lösen in kalter konzentrierter Salzsäure (H., A. 261, 96; 277, 294), bei längerem Erwärmen mit mäßig konz. Salzsäure (H., A. 261, 96; 271, 124; 277, 294; MERCK, Ar. 231, 111) oder beim Kochen mit Barytwasser oder Alkalilauge (H., A. 261, 96; 277, 294). — Farbloser Firnis. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (H., A. 261, 97). — Wird selbst durch anhaltendes Kochen mit konz. Barytwasser nicht zersetzt (MERL., B. 17, 382). Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Bariumhydroxyd-Lösung (MERL., B. 17, 382; MERCK, Ar. 231, 114; vgl. H., A. 261, 99; 277, 299) oder mit alkoh. Kalilauge (P., P., C. r. 188, 180; Bl. [4] 45, 307; vgl. BUCHHEIM, Ar. Pth. 5, 465) erfolgt Spaltung in Tropin und Atropasäure bzw. Isatropasäure. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° entstehen 3-Chlor-tropan (Bd. XX, S. 142) und Atropasäure bzw. deren Polymerisationsprodukte (P., P.; vgl. H., A. 277, 296). — Zeigt mydriatische Wirkung (BUCHHEIM, Ar. Pth. 5, 467). — ($C_{17}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$)₂ (H., A. 277, 295). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich oberhalb 150°, schmilzt bei ca. 168° (P., P.). — ($2C_{17}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$)₂ (bei 110°). Hellgelbe Nadeln. F: 252° (P., P.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (MERL.; H., A. 261, 98; MERCK, Ar. 231, 112).

Bernsteinsäure-ditropylester, Succinyltropein $C_{20}H_{25}O_4N_2 = CH_3 \cdot NC_4H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_4H_9 \cdot N \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von Bernsteinsäurechlorid oder Bernsteinsäureanhydrid auf Tropin oder bei wiederholtem Eindampfen von bernsteinsaurem Tropin mit verd. Salzsäure (MERCK, Bericht über das Jahr 1894, S. 9; C. 1895 I, 434). — Zur physiologischen Wirkung vgl. GOTTLIEB, Ar. Pth. 37, 219. — Hydrobromid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). — $C_{20}H_{25}O_4N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (M.).

Fumarsäure-ditropylester, Fumaryl tropein $C_{30}H_{30}O_4N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot C_7H_{11}N \cdot CH_3$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in das auf $130-135^\circ$ erhitzte Gemisch von Äpfelsäure und Tropin (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 95, 1026). — Blättchen (aus Aceton). F: $165-166^\circ$ (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Aceton, leicht in Alkohol. — $C_{30}H_{30}O_4N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Tafeln (aus wäBr. Aceton). Zersetzt sich nicht bis 310° (korr.). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. — $C_{30}H_{30}O_4N_2 + 2HI + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). F: $283-285^\circ$ (korr.). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

Phthalsäure-ditropylester, Phthalyl tropein $C_{24}H_{32}O_4N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_7H_{11}N \cdot CH_3$. B. Aus Tropin und Phthalsäure beim Eindampfen mit verd. Salzsäure (LADENBURG, A. 217, 102). Beim Erhitzen von 2 Mol salzsaurem Tropin mit 1 Mol Phthalylchlorid auf 130° (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 95, 1030). — Nadeln (aus Äther). F: 70° (L.), $67-68^\circ$ (korr.) (J., P.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (L.). — $C_{24}H_{32}O_4N_2 + 2HI + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Das wasserfreie Salz sintert gegen 205° (korr.); ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol (J., P.). — $C_{24}H_{32}O_4N_2 + H_2SO_4$. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich bei $160-165^\circ$ (korr.); sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (J., P.). — $C_{24}H_{32}O_4N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 3H_2O$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: $110-113^\circ$ (korr.); schwer löslich in Wasser und absol. Alkohol, leichter in verd. Alkohol (J., P.). — $C_{24}H_{32}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus heißem Wasser) (L.).

Carbanilsäure-tropylester, Anilinoformyl-tropein (Uretropin) $C_{15}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von Tropin mit Phenylisocyanat und Benzol (PETT, POLONOVSKY, *Bl.* [3] 9, 1017). — Durchsichtige Prismen (aus Äther). F: 170° (PE., PO.), $171-172^\circ$ (korr.) (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 95, 1027). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol (PE., PO.). — Wirkt mydriatisch (J., P.). — $C_{15}H_{20}O_2N_2 + HCl$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: $289-290^\circ$ (korr.) (J., P.). — $2C_{15}H_{20}O_2N_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 201° (korr.) (Zers.) (J., P.). — $C_{15}H_{20}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Orangerotes Krystallpulver. F: $188-189^\circ$ (korr.) (J., P.). — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: $223-224^\circ$ (korr.) (J., P.).

Glykolsäure-tropylester, Glykolyt tropein $C_{10}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Beim Erhitzen von Tropin mit Glykolsäure und verd. Salzsäure im Wasserbad (JOWETT, HANN, *Soc.* 89, 360). — Blätter (aus Benzol). F: $113-114^\circ$ (J., H.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, schwer in Äther (J., H.). — Physiologisches Verhalten: MARSHALL, *Soc.* 89, 359. — $C_{10}H_{17}O_3N + HCl$. Zerfließliche Krystalle. F: $171-172^\circ$ (J., H.). — $C_{10}H_{17}O_3N + HI + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Methanol). F: $187-188^\circ$; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (J., H.). — $C_{10}H_{17}O_3N + HNO_3$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: $120-121^\circ$ (J., H.). — $C_{10}H_{17}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: $186-187^\circ$ (J., H.). — $2C_{10}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser). F: $225-226^\circ$ (Zers.) (J., H.).

Milchsäure-tropylester, Lactyl tropein $C_{11}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Tropin mit Milchsäure und verd. Salzsäure auf $70-100^\circ$ (MERCK, Bericht über das Jahr 1894, S. 8; D. R. P. 79870; *Frdl.* 4, 1208). Bei der Einw. von Milchsäureester oder -anhydrid auf Tropin (M.). — Nadeln. F: $74-75^\circ$; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (M.). — Wirkt erst in $10-20\%$ iger Lösung mydriatisch; zum physiologischen Verhalten vgl. GOTTLIEB, *Ar. Ph.* 37, 219, 221. — $C_{11}H_{19}O_3N + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). — $C_{11}H_{19}O_3N + HI$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (M.). — $C_{11}H_{19}O_3N + HNO_3$. Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol (M.). — $C_{11}H_{19}O_3N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: $143-146^\circ$ (M.).

Salicylsäure-tropylester, Salicyltropein $C_{15}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Durch wiederholtes Abdampfen von salicylsaurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure (LADENBURG, A. 217, 89). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in salicylsaures Tropin bei $130-135^\circ$ (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 95, 1031). Beim Erwärmen von salzsaurem Tropin mit Acetylsalicylsäurechlorid und Behandlung des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (Chininfabr. BÜCHLER & Co., D. R. P. 157693; C. 1905 I, 310; *Frdl.* 7, 694). — Blättchen. F: $58-60^\circ$ (L.), $61-63^\circ$ (korr.) (J., P.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol (L.). — Schwaches Gift (FALCK, A. 217, 90). Wirkt mydriatisch (J., P.). — $C_{15}H_{19}O_3N + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 267° (korr.); leicht löslich in Wasser,

ziemlich schwer in Alkohol (J., P.). — $C_{15}H_{19}O_3N + H_2SO_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 254° (korr.); leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (J., P.). — $C_{15}H_{19}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blätter (aus Wasser), Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 222° (korr.) (J., P.). Schwer löslich (L.). — $2C_{15}H_{19}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser) (L.).

3-Oxy-benzoesäure-tropylester, [3-Oxy-benzoyl]-tropein $C_{15}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot NC_5H_{11}O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus Tropin und 3-Oxy-benzoesäure beim Eindampfen mit Salzsäure (LADENBURG, A. 217, 91). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in 3-oxy-benzoesäures Tropin bei 130–135° (JOWETT, PYMAN, Soc. 95, 1032). — Blättchen. F: 226° (L.), 233–234° (korr.) (J., P.). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Äther (L.). Wirkt mydriatisch (VÖLKERS, A. 217, 93; J., P.). — $C_{15}H_{19}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 304° (korr.) (J., P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.). — $C_{15}H_{19}O_3N + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: 248° (korr.) (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (J., P.). — $2C_{15}H_{19}O_3N + H_2SO_4 + 4H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich (L.). — $2C_{15}H_{19}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (L.).

3-Acetoxy-benzoesäure-tropylester, [3-Acetoxy-benzoyl]-tropein $C_{17}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot NC_5H_{11}O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von salzsaurem Tropin mit (nicht näher beschriebenem) 3-Acetoxy-benzoesäurechlorid (Chininfabr. BUCHLER & Co., D. R. P. 151189; C. 1904 I, 1586; *Frdl.* 7, 694). — Farbloses Öl. — Gibt ein krystallisiertes Chloroplatinat.

4-Oxy-benzoesäure-tropylester, [4-Oxy-benzoyl]-tropein $C_{15}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot NC_5H_{11}O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Beim Eindampfen von Tropin mit 4-Oxy-benzoesäure in überschüssiger Salzsäure (LADENBURG, A. 217, 93). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in 4-oxy-benzoesäures Tropin bei 130–135° (JOWETT, PYMAN, Soc. 95, 1032). — Blättchen mit 2H₂O (aus verd. Alkohol) (L.), Tafeln (aus abs. Alkohol) (J., P.). Wird über Schwefelsäure wasserfrei (L.). F: 227° (L.), 232–233° (korr.) (Zers.) (J., P.). Schwer löslich in Wasser, in kaltem Alkohol und in Äther, leicht in warmem Alkohol (L.). Löslich in kalter Natronlauge, unlöslich in Ammoniak (L.). — $C_{15}H_{19}O_3N + HCl$. Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 315° (korr.); ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (J., P.). — $C_{15}H_{19}O_3N + HNO_3$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol (L.). — $C_{15}H_{19}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 222° (korr.); sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in verd. Alkohol (J., P.). — $2C_{15}H_{19}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol (L.). — Pikrat $C_{15}H_{19}O_3N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol) (L.); Blättchen (aus Alkohol) (J., P.). F: 235–237° (korr.) (J., P.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (J., P.).

Mandelsäure-tropylester, Phenylglykolyt-tropein, „Homatropin“ $C_{16}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot NC_5H_{11}O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. B. Bei 2–3-tägigem, wiederholtem Abdampfen von mandelsaurem Tropin mit verd. Salzsäure (LADENBURG, A. 217, 82). Man leitet Chlorwasserstoff in eine Mischung von Tropin, Mandelsäure und Wasser bei 110–120° (TÄUBER, D. R. P. 95853; *Frdl.* 4, 1211). — Zur technischen Darstellung von Homatropin aus den Rückständen der Tropingewinnung vgl. SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 293. — Prismen (aus abs. Äther). F: 95,5–98,5°; nicht leicht löslich in Wasser; zerfließlich (LAD.). — Giftigkeit des Hydrobromids: BERTOZZI, C. 1906 I, 1501. Mandelsäure-tropylester wirkt mydriatisch; die Wirkung verschwindet rascher als bei Atropin (VÖLKERS, A. 217, 86). Zur physiologischen Wirkung und therapeutischen Verwendung vgl. a. CUSHNY in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 648; H. H. MEYER, GÖTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 199, 201. — $C_{16}H_{21}O_3N + HBr$. Krystallwarzen (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (v. LASAULX, A. 217, 83; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 892). Mäßig löslich in kaltem Wasser (LAD.). Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg. [Berlin 1926], S. 337. — $C_{16}H_{21}O_3N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (LAD.). — Pikrat $C_{16}H_{21}O_3N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (LAD.).

β-Phenyl-milchsäure-tropylester, [α-Oxy-β-phenyl-propionyl]-tropein $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_5H_{11}O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein auf 130° erhitztes Gemisch von α-Oxy-β-phenyl-propionsäure und Tropin (JOWETT, PYMAN, Soc. 95, 1023). — Nadeln (aus Äther). F: 89–90° (korr.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Wirkt mydriatisch. — $C_{17}H_{23}O_3N + HBr$. Nadeln (aus Aceton). F: 173–175° (korr.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton. — $2C_{17}H_{23}O_3N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Aceton).

F: 192—193° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton. — $C_{17}H_{23}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 188—189° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160° (korr.).

Atrolactinsäure-tropylester, [α -Oxy- α -phenyl-propionyl]-tropelin. **Pseudo-atropin** $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_5$. B. Bei häufig wiederholtem Abdampfen von atrolactinsäurem Tropin mit sehr verdünnter Salzsäure (1:400) (LADENBURG, A. 217, 87). — Nadeln (aus Wasser). F: 119—120°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol (L.). Wirkt mydriatisch (VÖLKERS, A. 217, 89). — $C_{17}H_{23}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 112—114° (L.).

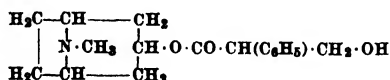
c) Tropeine, entstanden durch Kuppelung mit Tropasäure: Hyoscyamine und Atropin.

Tropasäure-tropylester, Tropoyltropein $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$.

α) [**d-Tropasäure**]-tropylester, [**d-Tropoyl**]-tropelin, **d-Hyoscyamin** $C_{17}H_{23}O_3N$,
s. nebenstehende Formel.

B. Bei wiederholtem Eindampfen von Tropin mit d-Tropasäure (Bd. X, S. 261) und 50%iger Salzsäure (AMENOMIYA, Ar. 240, 502). Man neutralisiert Atropin mit [d-Campher]- β -sulfonsäure und unterwirft das resultierende Salz einer fraktionierten Krystallisation aus etwas Alkohol enthaltendem Essigester; das [d-campher]- β -sulfonsäure Salz des l-Hyoscyamins krystallisiert zuerst aus; das in den Mutterlaugen enthaltene Salz des d-Hyoscyamins wird wiederholt umkrystallisiert (BARROWCLIFF, TUTIN, Soc. 95, 1974). — Krystalle. F: 106° (A.). $[\alpha]_D^{20} + 21^\circ$ (50%iger Alkohol; c = 4) (CARR, REYNOLDS, Soc. 97 [1910], 1332). — d-Hyoscyamin wirkt viel schwächer als das l-Isomere auf die Pupille, das Herz und die Speicheldrüse von Säugetieren; dagegen ist die Wirkung auf die Rückenmarksreflexe des Frosches eine viel stärkere (SCHLOTTERBECK, C. 1903 II, 1137; CUSHNY, C. 1903 II, 1458; LAIDLAW, Soc. 95, 1970). — Hydrochlorid. $[\alpha]_D^{20} + 24,1^\circ$ (Wasser; c = 0,5) (A.). — $C_{17}H_{23}O_3N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Tafeln. F: 165° (B., T.). — $C_{17}H_{23}O_3N + HBr + AuBr_3 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Gleicht in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Salz des l-Hyoscyamins (B., T.). — Pikrat. Nadeln. F: 163° (B., T.). — Salz der [d-Campher]- β -sulfonsäure $C_{17}H_{23}O_3N + C_{10}H_{16}O_4S$. Nadeln. F: 135°; $[\alpha]_D^{20} + 27,3^\circ$ (Wasser; c = 2,6) (B., T.).

β) [**l-Tropasäure**]-tropylester, [**l-Tropoyl**]-tropelin, **l-Hyoscyamin**. gewöhnlich **Hyoscyamin** schlechthin genannt $C_{17}H_{23}O_3N$, s. nebenstehende Formel.



Geschichtliches. Hyoscyamin wurde zuerst von GEIGER, A. 7, 270 aus dem Bilsenkraut-samen in krystallisierter Form isoliert. Die optische Aktivität beobachtete als erster POEHL: vgl. LADENBURG, A. 206, 279, 282 Anm. LADENBURG, B. 13, 254; A. 206, 284 ermittelte die Zusammensetzung des Hyoscyamins, identifizierte die bei der hydrolytischen Spaltung entstehenden Produkte mit Tropasäure und Tropin und wies darauf hin (B. 21, 3065), daß die Isomerie mit Atropin sterischer Natur ist. MERCK, Ar. 231, 116 und GADAMER, Ar. 239, 301, 320 stellten fest, daß bei der Spaltung von Hyoscyamin Tropin und l-Tropasäure entstehen. Die Synthese von Hyoscyamin aus diesen Spaltprodukten wurde von AMENOMIYA, Ar. 240, 501 ausgeführt.

Vorkommen. Hyoscyamin kommt hauptsächlich in Solanaceen vor; es tritt als Hauptalkaloid auf: In der Wurzel, den Blättern, Blüten, Früchten und Samen von Atropa belladonna (Tollkirsche) (SCHMIDT, Ar. 243, 307, 308, 309; vgl. LADENBURG, B. 13, 909; A. 206, 289; SCHM., A. 208, 219; Chem. Fabr. SCHERING, C. 1888, 928; SCHM., SCHÜTTE, Ar. 229, 498, 509); in den Blättern von Atropa belladonna var. lutea (SCHM., SCHÜ., Ar. 229, 515). Alkaloidgehalt verschiedener Teile von Atropa belladonna: GERRARD, Pharm. Journ. Transact. [3] 12, 347; 13, 190; 15, 153; J. 1893, 1168; SCHM., SCHÜ., Ar. 229, 508; SCHM., C. 1900 I, 377; Ar. 243, 307, 308; FARR, WRIGHT, C. 1905 I, 1180, 1478; HENDERSON, C. 1905 II, 912; WILLIAMS, C. 1909 II, 2016. In der Wurzel von Scopolia japonica (SCHM., HENSCHKE, Ar. 226, 192, 196; SCHM., Ar. 228, 139 Anm. 3). In der Wurzel und dem Kraut von Scopolia carniolica (Sc. atropoides) (SCHM., SIEBERT, Ar. 228, 141; DUNSTAN, CHASTON, B. 23 Ref., 208; SCHM., Ar. 228, 436; SCHM., SCHÜ., Ar. 229, 519). In der Wurzel von (mit Scopolia carniolica identischer?) Scopolia Hladnikiana (vgl. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. [Jena 1931], S. 1087) (SCHM.,

Ar. 226, 215). In den Samen, dem Kraut und der Wurzel von *Scopolia lurida* (*Anisodus luridus*) (SCHM., SCHÜ., *Ar.* 229, 529; vgl. SCHM., SIE., *Ar.* 228, 146). In den Samen (LA., *A.* 206, 282, 284; DUQUESNEL, *J.* 1882, 1094; vgl. GEIGER, HESSE, *A.* 7, 270; LUDWIG, *Ar.* 177, 105; HÖHN, *Ar.* 191, 215; HÖHN, REICHARDT, *A.* 157, 98) und Blättern (TILDEN, *J.* 1866, 477) von *Hyoscyamus niger* (schwarzem Bilsenkraut); Alkaloidgehalt verschiedener Teile von *Hyoscyamus niger*: THOREY, *J.* 1869, 781; GE., *J.* 1890, 2038; SCHM., *C.* 1900 I, 377. In den Samen, Stengeln und Blättern von *Hyoscyamus muticus* (als einziges Alkaloid) (GADAMER, *Ar.* 236, 704; DUN., BROWN, *Soc.* 75, 72; 79, 71; DOWZARD, *C.* 1908 II, 734); Alkaloidgehalt verschiedener Teile der Pflanze ägyptischer Herkunft: GAD., RANSOM, HEND., *C.* 1903 II, 899. In der Wurzel von *Mandragora officinarum* (THOMS, WENTZEL, *B.* 31, 2037; 34, 1025; HESSE, *J. pr.* [2] 64, 276, 284). In den Samen, Blättern und anderen Teilen von *Datura Stramonium* (Stechapfel) (LA., MEYER, *B.* 13, 380; LA., *B.* 13, 909; *A.* 206, 280, 290; SCHM., *A.* 208, 199, 219; *Ar.* 243, 306; SCHM., SCHÜ., *Ar.* 229, 516, 519; DUN., BR., *Soc.* 79, 73); Alkaloidgehalt der Samen und Blätter: SCHM., *C.* 1900 I, 377; KIRCHER, *Ar.* 243, 324; FARR, WRIGHT, *C.* 1906 I, 1371; Verteilung des Alkaloids in den Organen der Pflanze: FELDHAUS, *Ar.* 243, 328. *Hyoscyamin* kommt ferner vor im Samen und anderen Teilen von *Datura Metel* (KI., *Ar.* 243, 314, 316, 319; SCHM., *Ar.* 248 [1910], 643) und im Kraut von (mit *Datura Metel* vielleicht identischer) *Datura meteloides* (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* 93, 2078). In verschiedenen Teilen, besonders in den Samen von *Datura quercifolia* (SCHM., *Ar.* 243, 306; KI., *Ar.* 243, 320, 322). In den Samen und anderen Teilen von *Datura arborea* (SCHM., *Ar.* 243, 306; SCHM., KI., *Ar.* 243, 324; 244, 70). In den Samen und Blüten von *Datura fastuosa* (*Datura alba* Nees) (SHIMOYAMA, KOSHIMA, *Apoth.-Ztg.* 7 [1892], 458; HE., *A.* 303, 155, 163; VAN DEN DRIESSEN MAREEUW, *C.* 1899 I, 539; SCHM., *C.* 1905 II, 969; *Ar.* 244, 68, 69). In den Blättern von *Duboisia myoporoides* (LA., *B.* 13, 257; *A.* 206, 286; SCHM., *Ar.* 230, 229; vgl. GE., *J.* 1878, 894). In *Lactuca virosa* und *Lactuca sativa* während der Blüte (DYMOND, *Soc.* 61, 90; vgl. BRAITHWAITE, STEVENSON, *Pharm. Journ. Transact.* [4] 17, 148; F., WR., *C.* 1904 I, 1091).

Über den Alkaloidgehalt der Solanaceen vgl. a. TSCHIRCH, *Handbuch der Pharmakognosie*, 2. Aufl., Bd. III [Leipzig 1923], S. 265 ff.; HENRY, *The Plant Alkaloids*, 2. Aufl. [London 1924], S. 63.

Bildung und Darstellung. *Hyoscyamin* entsteht bei wiederholtem Eindampfen von *Tropin* mit *l-Tropasäure* (Bd. X, S. 261) und 5%iger Salzsäure (AMENOMIYA, *Ar.* 240, 502). Man neutralisiert *Atropin* mit [d-Campher]- β -sulfonsäure und unterwirft das entstandene Salz einer fraktionierten Krystallisation aus alkoholhaltigem Essigester; zuerst scheidet sich das [d-campher]- β -sulfonsäure Salz des *l-Hyoscyamins* ab (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* 95, 1974). — **Darst.** Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von *Hyoscyamin* eignet sich am besten *Hyoscyamus muticus*, da darin *Hyoscyamin* als einziges Alkaloid enthalten ist (DUNSTAN, BROWN, *Soc.* 75, 73, 75; 79, 73; DOWZARD, *C.* 1908 II, 435). — Gewinnung von *Hyoscyamin* aus Solanaceen: HENRY, *The Plant Alkaloids*, 2. Aufl. [London 1924], S. 62. — Trennung von *Atropin* mittels der Oxalate: HESSE, *A.* 271, 109; GADAMER, *Ar.* 234, 547; mittels der Chloraurate: LADENBURG, *A.* 206, 284; SCHMIDT, *Ar.* 226, 618.

Physikalische Eigenschaften. Nadeln (aus verd. Alkohol), Pyramiden oder Tafeln (aus verdunstender, alkoholischer Lösung). Tetragonal (trapezoedrisch?) (FOCK, *B.* 21, 1720; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 5, 890). Krystallisiert schwieriger als *Atropin*; scheidet sich bisweilen aus Wasser oder Alkohol als Gallerte aus (LA., *A.* 206, 285; WILL, *B.* 21, 1719). F: 108,5° (LA.), 108–109° (GADAMER, *Ar.* 239, 306). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* 22, 377; FR. 43, 165. Ist schwach triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* 34, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 62). $[\alpha]_D^{20}$: –21,0° (Alkohol; c = 1 bis 12) (HAMMERSCHMIDT, *B.* 21, 2784; vgl. WILL, *B.* 21, 1722); $[\alpha]_D^{20}$: –20,9° (absol. Alkohol; c = 3,6); $[\alpha]_D^{20}$: –21,9° (52 volumprozentiger Alkohol; c = 1,9); $[\alpha]_D^{20}$: –23,0° (20 volumprozentiger Alkohol; c = 2) (GA., *Ar.* 239, 307); $[\alpha]_D^{20}$: –22,1° (50%iger Alkohol; c = 4); –22,0° (50%iger Alkohol; c = 20) (CARR, REYNOLDS, *Soc.* 97 [1910], 1329, 1331; vgl. BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* 95, 1975). In Wasser und verd. Alkohol leichter löslich als *Atropin* (LA., *A.* 206, 285). 1 Tl. krystallinisches *Hyoscyamin* löst sich bei 18–22° in 281,5 Tln. Wasser, 49,5 Tln. Äther, 32 Tln. mit Äther gesättigtem Wasser, 1723 Tln. Tetrachlorkohlenstoff, 1018 Tln. Petroläther (Kp: 56–64°), 20,4 Tln. Essigester, 130 Tln. Benzol (BECKURTS, MÜLLER, *C.* 1903 I, 1141). Rötet in wäßr. Lösung Phenolphthalein (FLÜCKIGER, *J.* 1886, 1977).

Chemisches und biochemisches Verhalten. *Hyoscyamin* wird durch mehrstündiges Erhitzen auf 110–120° in *Atropin* übergeführt (WILL, *B.* 21, 1723; SCHMIDT, *Ar.* 226, 618; *B.* 21, 1829). Erhitzt man mehrere Stunden auf 120–130°, so bildet sich *Belladonnin* (S. 21) (HESSE, *A.* 277, 295). Die Umwandlung in *Atropin* erfolgt auch bei langem Aufbewahren der alkoh. Lösung von *Hyoscyamin* (GADAMER, *Ar.* 239, 302), rascher in Gegenwart von Natrium-

hydroxyd oder anderen Basen (W., B. 21, 1725; vgl. GA., Ar. 239, 302). Geschwindigkeit der Racemisierung durch Natriumäthylat-Lösungen: MAZZUCHELLI, G. 30 II, 476. In wäbr. Lösung wird Hyoscyamin bei längerem Aufbewahren (GA., Ar. 239, 302, 321) oder beim Kochen (MERCK, Ar. 231, 304; GA., Ar. 239, 304) in Tropin und l-Tropasäure gespalten. Beim Erwärmen mit Barytwasser auf 60° entstehen Tropin und dl-Tropasäure (LA., B. 13, 254, 608; A. 206, 292). Die hydrolytische Spaltung findet gleichzeitig mit der Racemisierung statt bei längerem Aufbewahren von Hyoscyamin in wäbr. Alkohol (GA., Ar. 239, 302, 320) oder bei der Einw. von Natriumhydroxyd und anderen Basen auf Hyoscyamin in wäbrig-alkoholischer Lösung (W., BREDIG, B. 21, 2788; vgl. GA., Ar. 239, 303). Einfluß der Natur des Lösungsmittels und der Temperatur auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse und Racemisierung durch Natriumhydroxyd in absolutem und wäbrigem Alkohol: GA., Ar. 239, 309, 318. Einfluß der Konzentration und der Natur der Base auf die Racemisierung von Hyoscyamin in wäbrig-alkoholischer Lösung: W., BR., B. 21, 2777; vgl. GA., Ar. 239, 302. — Hyoscyamin geht beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid oder Benzoesäureanhydrid auf 85° oder bei kurzem Behandeln mit kalter konzentrierter Schwefelsäure in Apotropin (S. 20) über (HESSE, A. 277, 292; vgl. SCH., Ar. 232, 430). Beim Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure wird Belladonnin gebildet (H., A. 277, 295). Hyoscyamin verbindet sich mit Methylbromid in Alkohol oder Chloroform zu Hyoscyamin-brommethylat (S. 34) (MERCK, D. R. P. 145996; C. 1903 II, 1225; *Frdl.* 7, 692). Wird durch siedendes Acetylchlorid nicht acetyliert (SCH., Ar. 232, 426). Benzoylchlorid erzeugt Benzoyl-l-hyoscyamin und Benzoylatropin (SCH., Ar. 232, 427).

l-Hyoscyamin wirkt qualitativ in gleicher Weise, jedoch ungefähr doppelt so stark wie Atropin (vgl. die Angaben S. 29) auf die Pupille, das Herz und die Speicheldrüse von Säugetieren; die Wirkung auf die Rückenmarkreflexe des Frosches ist bedeutend schwächer als die des Atropins, während das Zentralnervensystem von Säugetieren gleich stark beeinflusst wird (SCHLOTTERBECK, C. 1903 II, 1137; CUSHNY, C. 1903 II, 1458; vgl. LEIDLAW, Soc. 95, 1969). Zur physiologischen Wirkung und Verwendung in der Therapie vgl. a. J. SCHMIDT in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 9 [Berlin-Wien 1920], S. 198.

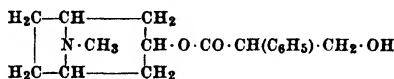
Analytisches. Die salzsaure Lösung von Hyoscyamin gibt mit Goldchlorid ein charakteristisches, schwer lösliches Chloraurat (LADENBURG, A. 206, 285). Auch das Pikrat kann zur Charakterisierung dienen (CARR, REYNOLDS, Soc. 101 [1912], 958; vgl. LA., A. 206, 286; MERCK, Ar. 231, 120). Zum Nachweis von Hyoscyamin eignet sich, ähnlich wie zum Nachweis von Atropin und anderen Mydriatica, die pupillenerweiternde Wirkung; wie Atropin entwickelt auch Hyoscyamin beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung und nachherigen Verdünnen mit Wasser einen charakteristischen Geruch (Schlehenblütenduft); gibt beim Eindampfen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure im Wasserbad und Übergießen des Rückstands mit wenig alkoh. Kalilauge eine rotviolette Färbung (VITALISCHE REAKTION) (GADAMER, Lehrbuch der chemischen Toxikologie [Göttingen 1909], S. 614, 615, 616). Erzeugt in alkoh. Lösung mit Quecksilberchlorid-Lösung einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd, der beim Kochen rot wird (GERARD, Fr. 24, 601), in verdünnter salzsaurer Lösung mit Kaliumquecksilberjodid einen weißen, käsigen Niederschlag, mit Jod-Kaliumjodid-Lösung ein krystallinisches Perjodid (LA., B. 13, 258; A. 206, 286). Hyoscyamin wird in neutraler Lösung durch Tannin gefällt; in saurer Lösung erfolgt nur eine geringe Trübung (LA., B. 13, 381; A. 206, 286). Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Doppelbrechung: KLEY, R. 23, 377; Fr. 43, 165. Zum Nachweis von Hyoscyamin vgl. ferner die Angaben bei Atropin, S. 29. Titrimetrische Bestimmung von Hyoscyamin in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung mit Kalilauge unter Anwendung von Jodeosin als Indicator: GADAMER, Lehrbuch der chemischen Toxikologie [Göttingen 1909], S. 498, 499. Bestimmung mit Kaliumquecksilberjodid: HEIKEL, Ch. Z. 32, 1186, 1212; vgl. GADAMER, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, S. 497. Zur quantitativen Bestimmung von Hyoscyamin vgl. ferner die Angaben bei Atropin. — Zur quantitativen Bestimmung des Gesamtkaloidgehaltes in den Solanaceen vgl. E. SCHMIDT, SCHÜTTE, Ar. 229, 506; E. SCHMIDT, C. 1900 I, 376; LÉGER, C. 1904 I, 1461; RUPP, ZINNINS, C. 1908 II, 1296; PEARSON, ROBERTS, C. 1908 II, 1384; vgl. ferner J. SCHMIDT in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 9 [Berlin-Wien 1920], S. 168; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 530, 532.

Salze. Hydrochlorid. Nur in Lösung erhalten. $[\alpha]_D^{20}$: —23,2° (Wasser; c = 0,5) (AMENOMIYA, Ar. 240, 503). — Hydrobromid. Krystalle (aus Wasser beim Eindunsten) (WILL, B. 21, 1722). F: 149—150°; löslich in 0,34 Tln. Wasser von 15°, in 2,2 Tln. Alkohol (D: 0,820) (MERCK, Ar. 231, 117). — $2C_{17}H_{23}O_3N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (W., B. 21, 1722). $[\alpha]_D^{25}$: —28,6° (entwässertes Salz in Wasser; p = 2). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, löslich in heißem Aceton, unlöslich in Äther (HESSE, A. 271,

104). — $C_{17}H_{23}O_3N + HCl + TiCl_3$. Krystallpulver (RENZ, *B.* 35, 1114). — $C_{17}H_{23}O_3N + HI + TiI_3$. Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (R., *B.* 35, 2770). — $C_{17}H_{23}O_3N + HCl + AuCl_3$. Goldglänzende Blättchen (aus heißem Wasser). Schmilzt nicht in kochendem Wasser (Unterschied von Atropinchloraurat) (LA., *A.* 206, 285). F: 162° (W., *B.* 21, 1720), 165° (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* 95, 1975). 100 g sehr verd. Salzsäure (10 cm³ Säure von D: 1,19 auf 1 l Wasser) lösen bei 58—60° 0,065 g Salz (LA.). — $C_{17}H_{23}O_3N + HBr + AuCl_3$. Gelbrote Schuppen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 164° (JOWETT, *Soc.* 71, 681). — $C_{17}H_{23}O_3N + HBr + AuBr_3$. Tiefrote Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser), mit 1 C₂H₅O (aus absol. Alkohol); das wasserhaltige Salz schmilzt bei 123—130°, das wasserfreie bei 160°; schwerer löslich in Wasser als das entsprechende Chloraurat (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* 95, 1976; vgl. J., *Soc.* 71, 681). — $2C_{17}H_{23}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus verdunstender wäßriger Lösung). Triklin (asymmetrisch?) (FOCK, *B.* 21, 1720; vgl. LÜDECKE, *A.* 208, 218; Groth, *Ch. Kr.* 5, 890, 891). F: 207—210° (SCHMIDT, *A.* 208, 218), 206° (H., *A.* 271, 104; MERCK, *Ar.* 231, 120). — Pikrat. Nadeln oder vierseitige Tafeln. F: 161—163° (MERCK, *Ar.* 231, 120), 163° (B., T., *Soc.* 95, 1977), 165—166° (CARR, REYNOLDS, *Soc.* 101 [1912], 958). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — Oxalat $2C_{17}H_{23}O_3N + C_2H_2O_4$. Prismen. F: 176° (H., *A.* 271, 105), 173° (GADAMER, *Ar.* 234, 548; vgl. H., *A.* 309, 81; GA., *A.* 310, 356). $[\alpha]_D$: —24,7° (Wasser; p = 1,6) (GA., *Ar.* 234, 548). Etwas leichter löslich in absol. Alkohol als Atropinoxalat (H., *A.* 271, 105). — Salz der [d-Campher]- β -sulfonsäure $C_{17}H_{23}O_3N + C_{10}H_6O_4S$. Nadeln (aus alkoholhaltigem Essigester). F: 159°; $[\alpha]_D$: —8,0° (Wasser; c = 2); sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Essigester, Benzol und Xylol (B., T., *Soc.* 95, 1974).

Benzoyl-l-hyoscyamin $C_{22}H_{27}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von l-Hyoscyamin mit Benzoylchlorid (SCHMIDT, *Ar.* 232, 427, 429). — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl + AuCl_3$. Amorpher, gelber Niederschlag. F: ca. 70°. — $2C_{22}H_{27}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. F: 164—170°.

γ) [dl - Tropasäure] - tropylester, [dl - Tropoyl] - tropein, Atropin $C_{17}H_{23}O_3N$, s. nebenstehende Formel.



Geschichtliches.

Bereits RUNGE (Neueste phytochemische Entdeckungen [Berlin 1820], S. 78, 101; *A. ch.* [2] 27, 32; *Berzelius Jahresber.* 5, 243) erhielt aus Atropa belladonna und anderen Solanaceen einen basischen Stoff von stark mydriatischen Eigenschaften. MEIN, *A.* 6, 67 und GEIGER, HESSE, *A.* 5, 43; 6, 44; 7, 269 isolierten aus Atropa belladonna krystallisiertes Atropin und beschrieben dessen Eigenschaften. LIEBIG, *A.* 7, 270 ermittelte seine Zusammensetzung. Die Konstitution wurde von WILLSTÄTTER, *B.* 30, 2679; 31, 1537 aufgeklärt. Die partielle Synthese aus Tropin und Tropasäure führte LADENBURG, *A.* 217, 75 aus. Die Totalsynthese gelang WILLSTÄTTER, *B.* 34, 3163; *A.* 326, 23.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Atropin kommt in den Pflanzen primär wahrscheinlich überhaupt nicht oder nur in sehr geringen Mengen (vielleicht auch nur zeitweise) vor; die Gewinnung größerer Mengen dieses Alkaloids aus hyoscyaminhaltigen Pflanzen ist auf die leicht erfolgende Racemisierung von Hyoscyamin zu Atropin zurückzuführen (vgl. Chem. Fabr. SCHERING, *C.* 1888, 928; WILL, *B.* 21, 1718, 1725; SCHMIDT, *Ar.* 228, 140 Anm.; SCHMIDT, SCHÜTTE, *Ar.* 229, 494; GADAMER, *Ar.* 239, 304; HENRY, *The Plant Alkaloids*, 2. Aufl. [London 1924], S. 62, 67; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 531; A. STOLL, Ein Gang durch biochemische Forschungslaboratorien [Berlin 1933], S. 22. Atropin wurde isoliert: Aus der Wurzel, dem Kraut und den Früchten von Atropa belladonna (GEIGER, HESSE, *A.* 5, 74, 77; 6, 48; 7, 269; MEIN, *A.* 6, 69; RABOURDIN, *A. ch.* [3] 30, 381; *J.* 1850, 432; LEFORT, *J.* 1872, 761; SCHM., SCHÜ., *Ar.* 229, 498, 530; vgl. Chem. Fabr. SCHERING, *C.* 1888, 928; HESSE, *A.* 261, 106; SCHM., *Ar.* 243, 307, 309; STOLL). Aus den Früchten und Blättern von Atropa belladonna var. lutea (SCHM., SCHÜ., *Ar.* 229, 514, 515). Aus der Wurzel von Scopolia japonica (SCHM., HENSCHKE, *Ar.* 226, 194; vgl. SCHM., *Ar.* 228, 140 Anm.). Aus den Samen von Datura Stramonium (Stechapfel) (GEI., HESSE, *A.* 7, 272; PLANTA, *A.* 74, 252; SCHM., *B.* 13, 370; PESCI, *G.* 12, 59; vgl. LADENBURG, *B.* 13, 909; *A.* 206, 279, 281; SCHM., *A.* 208, 199, 201; SCHM., SCHÜTTE, *Ar.* 229, 516, 519). Aus den Blättern, Früchten usw. von Datura Metel (KIRCHER, *Ar.* 243, 314, 316). Aus dem Kraut von (mit Datura Metel

vielleicht identischer) *Datura meteloides* (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* 93, 2077). Aus der Wurzel von *Datura arborea* (SCHM., *Ar.* 244, 71). Aus den Samen und Blüten von *Datura fastuosa* (*Datura alba* Nees) (SHIMOYAMA, KOSHIMA, *Apoth. Ztg.* 7 [1892], 458; HESSE, *A.* 308, 163; SCHM., *C.* 1905 II, 969; *Ar.* 244, 68, 69).

Atropin entsteht durch Neutralisieren der wäßr. Lösung von Tropin mit dl-Tropasäure und wiederholtes Eindampfen des entstandenen tropasäuren Tropins mit verd. Salzsäure im Wasserbad zur Trockne (LADENBURG, *B.* 12, 942; 13, 104; *A.* 217, 78). Man erhitzt Acetyl-dl-tropasäure-chlorid [hergestellt aus Acetyl-dl-tropasäure (Bd. X, S. 261) und Thionylchlorid] mit salzsaurem Tropin im Wasserbad und läßt das entstandene salzsaure Acetyl-atropin in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur stehen (WOLFFENSTEIN, MAMLOCK, *B.* 41, 731; vgl. Chininfabr. BUCHLER & Co., D. R. P. 151189, 157693; *C.* 1904 I, 1586; 1905 I, 310; *Frdl.* 7, 693, 694). Aus Hyoscyamin bei 5–6-stdg. Erhitzen auf 110–120° (WILL, *B.* 21, 1723; SCHMIDT, *Ar.* 226, 618; *B.* 21, 1829) oder bei mehrstündigem Stehenlassen seiner alkoholischen, mit etwas Natriumhydroxyd versetzten Lösung (WILL, *B.* 21, 1725; GADAMER, *Ar.* 239, 303, 305).

Darstellung aus Hyoscyamin: Man läßt eine mit 0,03 g Natriumhydroxyd versetzte Lösung von 1 g Hyoscyamin in 15 cm³ absolutem Alkohol bei 5° bis zum Eintritt der Inaktivität (ca. 24 Stdn.) stehen, leitet Kohlendioxyd ein, engt die abgesaugte Lösung sofort im Vakuum ein und scheidet das Atropin mit Wasser ab (GADAMER, *Ar.* 239, 305; vgl. SCHMIDT, *Ar.* 226, 618; WILL, BREDIG, *B.* 21, 2797). — *Darstellung* von Atropin aus Wurzeln von *Atropa belladonna*: ULLMANNs Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 223; SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 291; vgl. SCHMIDT, *A.* 208, 201.

Physikalische Eigenschaften.

Prismen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Scheidet sich aus starkem Alkohol zum Teil als gläserne Masse ab (GEIGER, HESSE, *A.* 6, 52). Rhombisch (FOCK, *Z. Kr.* 18, 602; *B.* 21, 1723; vgl. LÜDECKE, *A.* 208, 204). F: 115–115,5° (SCHMIDT, *A.* 208, 204), 115–116° (GADAMER, *Ar.* 239, 334). Läßt sich durch Erhitzen über den Schmelzpunkt zum Teil unzerlegt sublimieren (MEIN, *A.* 6, 71; PLANTA, *A.* 74, 247). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2251,31 kcal/Mol (GAUDECHON, *Bl.* [4] 1, 683). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* 22, 377; *Fr.* 43, 165. Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* 34, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 62). Optisch inaktiv (LADENBURG, *A.* 206, 282; *B.* 21, 3069; GAD., *Ar.* 234, 549; 239, 295; *A.* 310, 352; HESSE, *A.* 309, 75). 1 Tl. Atropin löst sich in 600 Tln. kaltem Wasser (GAD., *Ar.* 239, 304), bei 18° in 630 Tln. Wasser (KOLTHOFF, *Bio. Z.* 162 [1925], 306). Leicht löslich in Alkohol (GEIGER, HESSE, *A.* 6, 52, 64). 1 Tl. Atropin löst sich bei 18–20° in 45,3 Tln. Äther (D: 0,720), in 67,5 Tln. mit Äther gesättigtem Wasser, in 1,47 Tln. Chloroform, 25,8 Tln. Essigester, 25,05 Tln. Benzol, 1212 Tln. Petroläther (Kp: 59–64°) (BECKURTS, MÜLLER, *C.* 1903 I, 1141). Nach BECKURTS, MÜLLER löst sich 1 Tl. Atropin bei 18–22° in 151,2 Tln., nach SCHINDELMEISER, *Ch. Z.* 25, 129 bei 17° in 88 Tln. Tetrachlorkohlenstoff. Leicht löslich in Toluol (LA., *A.* 206, 278). Reagiert in wäßr. Lösung stark alkalisch (PL., *A.* 74, 247), bläut Lackmus (MEIN, *A.* 6, 71) und rötet Phenolphthalein (FLÜCKIGER, *J.* 1886, 1977). Verhalten verschiedener Atropinsalze bei der Extraktion ihrer wäßrigen neutralen oder sauren Lösungen mit Chloroform: SIMMER, *Ar.* 244, 675.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Atropin geht beim Erhitzen auf 120–130° in Belladonnin (S. 21) über (HESSE, *A.* 277, 295). Beim Erhitzen von Atropin mit Chromschwefelsäure wird Benzoesäure gebildet (LUDWIG, *Ar.* 157, 132; *J.* 1861, 535). Reduzierende Wirkung auf Metallsalze: SIMMER, *Ar.* 244, 681. Atropin wird durch Eintragen in auf 0° abgekühlte Salpeterschwefelsäure in Nitro-atropin (S. 31) übergeführt (EINHORN, L. FISCHER, *B.* 25, 1390). Atropin spaltet sich bei längerem Aufbewahren mit Wasser (GADAMER, *Ar.* 239, 321) oder bei längerem Kochen mit wäßr. Alkohol in Tropin und dl-Tropasäure (AMENOMIYA, *Ar.* 240, 500). Diese beiden Verbindungen entstehen auch neben wenig Atropasäure bei längerem Erwärmen von Atropin mit Barytwasser auf 58° (KRAUT, *A.* 148, 238), während beim Kochen mit heiß gesättigtem Barytwasser im wesentlichen Tropin und Atropasäure erhalten werden (KR., *A.* 128, 281; 183, 87; 148, 237; FITTIG, WURSTER, *A.* 195, 147). Läßt man Atropin mit rauchender Salzsäure bei Zimmertemperatur stehen, so wird es langsam in Tropin und Tropasäure gespalten (KR., *A.* 148, 240). Beim Erhitzen von Atropin mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° bis 130° entstehen neben Tropin (KR., *A.* 133, 97) Tropasäure, Atropasäure sowie α - und β -Isotropasäure (Bd. IX, S. 958) (LOSSEN, *A.* 133, 370; 136, 231; vgl. FL., *A.* 206, 35). Erhitzt man mit rauchender Salzsäure und Eisessig auf 180°, so bildet sich Tropidin (Bd. XX, S. 177) (LADENBURG, *B.* 12, 945). Trägt man Atropin in auf 50° erwärmte rauchende Salpetersäure

ein (PESCI, *G.* 10, 429; 11, 538; 12, 60; *R. A. L.* [3] 9, 148) oder läßt man Atropin bzw. Atropinsulfat mit Salpetersäure (D: 1,381) bei Zimmertemperatur stehen (HE., *A.* 277, 292), so bildet sich Apoatropin (S. 20). Dieses entsteht auch, wenn man Atropin in konz. Schwefelsäure löst und die Lösung sofort in kaltes Wasser gießt (HE., *A.* 277, 292), ferner beim Erwärmen von Atropin oder Atropinsulfat mit Phosphorpentoxyd, Acetanhydrid oder Benzoesäureanhydrid (HE., *A.* 277, 292). Beim Stehenlassen einer Lösung von Atropin in konz. Schwefelsäure entsteht Belladonnin (HE., *A.* 277, 295). — Atropin vereinigt sich mit Methylbromid in Alkohol zu N-Methyl-atropiniumbromid (S. 34) (MERCK, *D. R. P.* 145996; *C.* 1908 II, 1225; *Frdl.* 7, 692), mit Methylnitrat in Methylalkohol bei 110° zu N-Methyl-atropiniumnitrat (Eumydrin) (S. 35) (BAYER & Co., *D. R. P.* 138443; *C.* 1903 I, 427; *Frdl.* 7, 691). Wird durch siedendes Acetylchlorid nicht acetyliert; durch Einw. von Benzoylchlorid auf das salzsaure Salz in der Wärme wird Benzoylatropin gebildet (SCHMIDT, *Ar.* 282, 427).

Atropin ist ein starkes Gift. Die letale Dosis für Erwachsene beträgt ca. 0,1 g (vgl. KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl., Bd. II [Stuttgart 1906], S. 1043). Über Giftigkeit von Atropinsulfat vgl. BERTOLZI, *C.* 1906 I, 1501. Atropin wirkt lähmend auf die parasymphathisch innervierten Organe des menschlichen und tierischen Körpers; diese Wirkung äußert sich unter anderem in einer starken Erweiterung der Pupille, die auch durch Einträufeln einer Atropin-Lösung in das Auge erzeugt werden kann (vgl. RUNGE, Neueste phytochemische Entdeckungen [Berlin 1820], S. 78, 101; *A. ch.* [2] 27, 32; *Berzelius Jahresber.* 5, 243; GEIGER, HESSE, *A.* 5, 80; 6, 65; MEIN, *A.* 6, 71), ferner in Aufhebung der Akkommodationsfähigkeit des Auges, Beschleunigung der Herzstätigkeit und der Atmung, Erschlaffung bzw. Lähmung der Bronchial- und Ösophagusmuskeln, Herabsetzung bzw. Aufhebung der Sekretion der Speichel-, Magen-, Darm- und anderer Drüsen. Atropin wirkt auf das Zentralnervensystem, indem es dessen Erregbarkeit steigert und bei größeren Gaben zu Krämpfen, Delirien und schließlich Lähmung der Großhirnfunktionen führt. Zur physiologischen Wirkung des Atropins vgl. CUSHNY in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 600ff.; H. H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 197ff. Zur Zersetzung und Ausscheidung von Atropin im tierischen Organismus vgl. WIECHOWSKI, *Ar. Pth.* 46, 155; CLOETTA, *Ar. Pth. Spl.* 1908, SCHMIDEBERG-Festschrift, S. 118; CUSHNY in HEFFTERS Handbuch, S. 640. Verhalten gegen Enzyme: GONNEMANN, *C.* 1906 II, 618; 1907 I, 168.

Atropin wird in der Medizin teils frei, teils in Form seiner Salze, insbesondere als Sulfat verwendet (vgl. H. H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 7. Aufl. [Berlin-Wien 1925], S. 200).

Analytisches.

Zur Charakterisierung von Atropin kann sein Chloraurat dienen (LADENBURG, *A.* 206, 278, 286). Zum Nachweis von Atropin eignet sich die mydriatische Wirkung; die Pupille des menschlichen Auges wird noch durch 0,0002 mg Atropinsulfat erweitert (FEDDERSEN, Dissert. [Berlin 1884], S. 38). Erwärmt man eine Lösung von Atropin in etwas konz. Schwefelsäure bis zu beginnender Bräunung und fügt einige Tropfen Wasser zu, so tritt ein intensiver Geruch auf, der an Orangeblüten und Schlehenblüten erinnert (GUGLIELMO, *Fr.* 2, 404; vgl. a. SCHMIDT, *A.* 208, 207). Dampft man Atropin mit rauchender Salpetersäure im Wasserbad bis zur Trockne ein und versetzt nach dem Erkalten mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd in absol. Alkohol, so tritt eine violette Färbung auf, die bald in Rot übergeht (VITALI, *Fr.* 20, 563). Eine alkoh. Atropin-Lösung färbt sich beim Einleiten von Cyan nach längerer Zeit (LADENBURG, *A.* 217, 81) rot (HINTERBERGER, *A.* 82, 318). Die verd. Lösungen von salzsaurem bzw. schwefelsaurem Atropin geben Fällungen mit Lösungen von Pikrinsäure (LA., *A.* 206, 286; PESCI, *G.* 10, 426; SCHM., *A.* 208, 206), Pikrolonsäure (WARREN, WEISS, *C.* 1907 II, 1345), Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure (SCHM., *A.* 208, 206), Jod-Kaliumjodid (PE., *G.* 10, 427; SCHM., *A.* 208, 206) und Kaliumquecksilberjodid (LA., *A.* 206, 286; SCHM., *A.* 208, 206). Die wäßr. Lösung von Atropin (MEIN, *A.* 6, 72) oder Atropinsulfat (PE., *G.* 10, 426) gibt mit Tannin eine weiße Fällung, die in verd. Salzsäure leicht löslich ist (LA., *A.* 217, 80). Atropinsulfat gibt in gesättigter Lösung mit dem Dinatriumsalz der Methylarsinsäure einen charakteristischen Niederschlag (rektanguläre Prismen) (VI., *C.* 1905 I, 1700). Die alkoh. Lösung von Atropin gibt mit Quecksilberchlorid-Lösung einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxyd, der beim Kochen rot wird (GERRARD, *Fr.* 24, 601). Über Reaktionen mit verschiedenen Metallsalzen und anderen Verbindungen vgl. a. REICHARD, *Ch. Z.* 28, 1048. Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Doppelbrechung: KLEY, *R.* 22, 377; *Fr.* 43, 165. Mikrochemischer Nachweis durch Überführung in jodwasserstoffsäures Tropin: SCHOORL, *C.* 1901 II, 560. Zum Nachweis von Atropin vgl. ferner GRAFE und J. SCHMIDT in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 9 [Berlin-Wien 1920], S. 10—14, 18—19, 166; BERL-LUNGE, Chemisch-Technische

Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. III [Berlin 1932], S. 1062; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, S. 532.

Titrimetrische Bestimmung von Atropin in salz- oder schwefelsaurer Lösung mit Kalilauge unter Anwendung von Jodeosin als Indicator: GADAMER, Lehrbuch der chemischen Toxikologie [Göttingen 1909], S. 498, 499. Titrimetrische Bestimmung mit Jod-Kaliumjodid-Lösung: GORDIN, PRESCOTT, *Am. Soc.* 20, 334; vgl. dagegen KIPPENBERGER, *Fr.* 42, 101, 105. Bestimmung mit Kaliumquecksilberjodid: HEIKEL, *Ch. Z.* 32, 1150, 1212; vgl. GADAMER, Lehrbuch der chemischen Toxikologie, S. 497. Zur quantitativen Bestimmung des Atropins vgl. ferner BERL-LUNGE, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. III [Berlin 1932], S. 1063; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, S. 532. Zur Bestimmung des Gesamtalkaloidgehaltes der Solanaceen vgl. die Angaben bei Hyoscyamin, S. 26.

Salze und additionalle Verbindungen des Atropins.

$C_{17}H_{23}O_3N + HCl$. Nadeln. F: 165° (HESSE, A. 309, 76). — $C_{17}H_{23}O_3N + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (HE., A. 309, 76). — $C_{17}H_{23}O_3N + HI + 2I$. B. Beim Stehenlassen einer Lösung von Atropin in 3–4 Mol. verd. Salzsäure mit 3–4 Mol Kaliumjodid (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 329). Braune Prismen. Rhombisch (HJORTDAHL). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff; geht beim Kochen mit 70%igem Alkohol in das Salz $C_{17}H_{23}O_3N + HI + 4I$ (s. u.) über. — $C_{17}H_{23}O_3N + HI + 4I$. B. Beim Fällen der wäßr. Lösung von salzsaurem Atropin mit Jod-Kaliumjodid-Lösung (JÖ., *J. pr.* [2] 3, 330). Bläulichgrüne, metallglänzende Nadeln und Blätter. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. — $C_{17}H_{23}O_3N + HI + 8I$. B. Man fügt zu einer warmen Lösung von 30 g Jod in 500 cm³ Chloroform 20 g Atropin oder fügt eine wäßrige, höchstens 0,5%ige Lösung von Atropin zu einer Jod-Kaliumjodid-Lösung von wenigstens 1% Jodgehalt, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar wird (GORDIN, PRESCOTT, *Am. Soc.* 20, 329, 331, 710). Dunkelgrüne Prismen (aus Alkohol). Beginnt bei 90° Jod zu entwickeln, schmilzt bei 140°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in heißem Alkohol. Wird von heißem Wasser zersetzt. — $2C_{17}H_{23}O_3N + H_2SO_4 + H_2O$. Technische Darstellung: SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 293. Krystallisiert aus Alkohol + Äther (HE., A. 271, 102) oder aus Alkohol + Aceton (GADAMER, *Ar.* 239, 334) in Nadeln. Das Salz schmilzt wasserfrei bei langsamem Erhitzen im ROTHSchen Apparat bei 183–184,5°, beim Erhitzen in einer Capillare im Schwefelsäurebad bei 187–188°, ohne vorheriges Trocknen bei ca. 160° (GA.). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, B. 34, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 62). Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 81. — $C_{17}H_{23}O_3N + HCl + AuCl_3$. Mattglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 136° bis 138° (GA., *Ar.* 234, 549), 138° (HE., A. 271, 102). Schmilzt in siedendem Wasser (LADENBURG, A. 208, 278; GA.). 100 g sehr verd. Salzsäure (10 cm³ Säure vom spezif. Gewicht 1,19 auf 1 l Wasser) lösen bei 58–60° 0,137 g Salz (LA.). Schwer löslich in Wasser (PLANTA, A. 74, 251). — $C_{17}H_{23}O_3N + HBr + AuCl_3$. Rotbraune Schuppen (aus angesäuertem Wasser). F: 144° (korr.) (JOWETT, *Soc.* 71, 681). — $C_{17}H_{23}O_3N + HBr + AuBr_3 + H_2O$. Dunkelrote Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 110°, wasserfrei bei 120° (BARROWCLIFF, TUTTIN, *Soc.* 95, 1976), 120° (korr.) (JOWETT, *Soc.* 71, 681). — $C_{17}H_{23}O_3N + HCl + 2HgCl_2$. Blättchen (GERRARD, *Fr.* 24, 601). — $2C_{17}H_{23}O_3N + 2HI + HgI_2$. B. Man behandelt die Verbindung $C_{17}H_{23}O_3N + HI + HgI_2$ (s. u.) in verd. Alkohol mit überschüssigem Kaliumjodid (Go., *Pr.*, *Am. Soc.* 20, 332, 714). Farblose Nadeln. F: 98–99°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser. — $C_{17}H_{23}O_3N + HI + HgI_2$. B. Man schüttelt eine alkoh. Lösung von Atropin und Jod mit Quecksilber unter gelindem Erwärmen (Go., *Pr.*, *Am. Soc.* 20, 332, 713). Gelbe Krystalle. F: 89–90°; schwer löslich in Äther und Chloroform, sehr leicht in heißem Alkohol, teilweise löslich in heißem Wasser. — $C_{17}H_{23}O_3N + HCl + TiCl_3$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Alkohol (RENZ, B. 35, 1114). — $C_{17}H_{23}O_3N + HI + TiI_3$. Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 192° (RENZ, B. 35, 2771). — Atropinsalz der Antimonylweinsäure $C_{17}H_{23}O_3N + H[(SbO)C_6H_4O_6]$. Gummiartig. Sehr leicht löslich (CLARKE, B. 15, 1540). — $3C_{17}H_{23}O_3N + 3HI + 2BiI_3$. B. Aus Atropinsalzlösung und Kaliumwismutjodid-Lösung (*Pr.*, *Am. Soc.* 20, 98). Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Eisessig, Äther, Chloroform und Benzol. — $C_{17}H_{23}O_3N + HCl + FeCl_3 + H_2O$. Hellgelbe Tafelchen. F: 167–168°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; in warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem (SCHOLTZ, C. 1908 I, 1466). — $2C_{17}H_{23}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Monoklin prismatisch (LÜDECKE, A. 208, 210; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 892). F: 207–208° (Zers.) (SCHMIDT, A. 208, 210), 197–200° (MERCK, *Ar.* 231, 120). — Pikrat. Rechtwinklige Tafeln. F: 175° bis 176° (M., *Ar.* 231, 120), 173–174° (BA., *Tu.*, *Soc.* 95, 1977). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — Isovalerianat $C_{17}H_{23}O_3N + C_6H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. F: 32°; sehr

leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther (CALLMANN, *C. r.* **47**, 417; *J. pr.* [1] **76**, 70; *J.* **1858**, 376). — Oxalat $2C_{17}H_{23}O_3N + C_2H_2O_4$. Prismen. F: 188—188,5° (GA., *Ar.* **234**, 548), 190—191° (HE., *A.* **309**, 77). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (GA.; H.). — Pikrolonat $C_{17}H_{23}O_3N + C_{10}H_8O_6N_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 194° (WARREN, WEISS, *C.* **1907** II, 1345).

Acetylatripin $C_{19}H_{25}O_4N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Acetyl-dl-tropasäure-chlorid [hergestellt aus Acetyl-dl-tropasäure (Bd. X, S. 261) und Thionylchlorid in der Wärme] mit salzsaurem Tropin im Wasserbad (WOLFFENSTEIN, MAMLOCK, *B.* **41**, 731; Chininfabr. BUCHLER & Co., D. R. P. 151189; *C.* **1904** I, 1586; *Frdl.* **7**, 694). — Öl. Das salzsaure Salz spaltet in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur Essigsäure ab und geht in Atropin über (W., M.; vgl. Ch. B. & Co., D. R. P. 157693; *C.* **1905** I, 310; *Frdl.* **7**, 695).

Benzoylatropin $C_{24}H_{27}O_4N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von salzsaurem Atropin mit Benzoylchlorid im Wasserbad (SCHMIDT, *Ar.* **232**, 427). Entsteht manchmal auch bei der Benzoylierung von Hyoscyamin (SCHM.). — $C_{24}H_{27}O_4N + HCl + AuCl_3$ (bei 100°). Blättrige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 135°. — $2C_{24}H_{27}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Amorpher Niederschlag. F: bei 215° (Zers.).

[4-Nitro-dl-tropoyl]-tropelin, Nitroatripin $C_{17}H_{22}O_5N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Durch Eintragen von Atropin in Salpeterschwefelsäure bei 0° (EINHORN, L. FISCHER, *B.* **25**, 1390). — Gibt durch Kochen mit konz. Salzsäure und Oxydation der entstandenen Säure mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 4-Nitro-benzoesäure. — $C_{17}H_{22}O_5N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 235°. Schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

d) Weitere Tropeine.

4-Methyl-mandelsäure-tropylester, p-Tolyglykolyt-tropelin, „p-Methyl-homatropin“ $C_{17}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Bei wiederholtem Eindampfen von 4-methyl-mandelsaurem Tropin mit verd. Salzsäure (MERCK, Bericht über das Jahr 1894, S. 10; *C.* **1895** I, 434). — Krystalle. — $C_{17}H_{23}O_3N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 192—193°. Schwer löslich in Wasser.

Benzilsäure-tropylester, Diphenylglykolyt-tropelin $C_{22}H_{25}O_3N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von Tropin mit Benzilsäure oder deren Methylester in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels (PETT, POLONOVSKY, *Bl.* [3] **9**, 1016). — Prismen (aus Äther oder Benzol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

Protocatechusäure-tropylester, Protocatechuyltropelin $C_{15}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$. B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Protocatechusäure neutralisierte Lösung von Tropin bei 120—125° (JOWETT, HANN, *Soc.* **89**, 364). — Krystalle (aus Alkohol). F: 253—254° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Physiologische Wirkung: MARSHALL. — $C_{15}H_{19}O_3N + HCl$. Platten oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 300°; ziemlich schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{15}H_{19}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Blättrige Krystalle (aus Wasser). F: 228—229° (Schäumen). Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Platten (aus Alkohol). Färbt sich bei 255° dunkel und zersetzt sich bei 260—262°.

Atroglycerinsäure-tropylester, [$\alpha\beta$ -Dioxy- α -phenyl-propionyl]-tropelin $C_{17}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein auf 120—125° erhitztes Gemisch von Atroglycerinsäure (Bd. X, S. 429) und Tropin (JOWETT, PYMAN, *Soc.* **95**, 1021). — Rechtwinklige Tafeln (aus Aceton oder Benzol). F: 124—125° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, schwer in Aceton und Benzol, leicht in Alkohol und Essigester. — Wirkt mydriatisch. — $C_{17}H_{23}O_4N + HBr$. Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 144—145° (korr.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Aceton. — $2C_{17}H_{23}O_4N + H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Alkohol und Essigester). F: 163—164° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{17}H_{23}O_4N + HCl + AuCl_3 + \frac{1}{3}H_2O$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 145—148° (korr.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179° (korr.).

Äpfelsäure-ditropylester, Malyltropein $C_{20}H_{32}O_6N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_7H_{13}N \cdot CH_3$. B. Bei längerem Erwärmen von äpfelsaurem Tropin mit verd. Salzsäure (MERCK, Bericht über das Jahr 1894, S. 9; C. 1895 I, 434). — Hydrobromid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{32}O_6N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. F: 203° bis 204°.

Weinsäure-ditropylester, Tartryltropein $C_{20}H_{32}O_6N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot O \cdot C_7H_{13}N \cdot CH_3$. B. Bei längerem Erwärmen von weinsaurem Tropin mit verd. Salzsäure (MERCK, Bericht über das Jahr 1894, S. 10; C. 1895 I, 434). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein auf 130—135° erhitztes Gemisch von Weinsäure und Tropin (JOWETT, PYMAN, Soc. 95, 1026). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 223—224° (korr.); schwer löslich in Wasser und Alkohol (J., P.). — $C_{20}H_{32}O_6N_2 + 2HCl + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Das wasserfreie Salz zersetzt sich bei 273° (korr.); leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol (J., P.). — $C_{20}H_{32}O_6N_2 + H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 287° (korr.); leicht löslich in Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol (J., P.). — $C_{20}H_{32}O_6N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 233°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M.). — Pikrat. Gelbe Körnchen (aus Wasser). Bräunt sich gegen 270° und schäumt bei 287° auf (J., P.).

Hippursäure-tropylester, Hippuryltropein $C_{17}H_{22}O_3N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Bei längerem Erwärmen der Komponenten mit verd. Salzsäure (MERCK, Bericht über das Jahr 1894, S. 10; C. 1895 I, 434). — Schwach mydriatisch; zur physiologischen Wirkung vgl. GOTTLIEB, Ar. Pth. 37, 219. — Hydrobromid. Farblose Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). — $C_{17}H_{22}O_3N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 190—192°; schwer löslich in Wasser (M.).

α -Amino-phenylessigsäure-tropylester, Phenylglycyl-tropein $C_{16}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein auf 130—135° erhitztes Gemisch von α -Amino-phenylessigsäure (Bd. XIV, S. 460) und Tropin (JOWETT, PYMAN, Soc. 95, 1025). — Krystallisiert nicht. Wirkt mydriatisch. — $C_{16}H_{22}O_2N_2 + 2HBr$. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{16}H_{22}O_2N_2 + 2C_6H_5O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 231° (korr.).

γ -Methyl-paraconsäure-tropylester, [γ -Methyl-paraconyl]-tropein $C_{14}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot HC \cdot CH_2$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit γ -Methyl-paraconsäure (Bd. XVIII, S. 372) neutralisierte, auf 120—125° erhitzte Tropin-Lösung (JOWETT, HANN, Soc. 89, 361). — Farbloses Öl. Physiologische Wirkung: MARSHALL, Soc. 89, 359; Ar. Pth. Spl. 1908, SCHMIEDEBERG-Festschrift, S. 389. — $C_{14}H_{21}O_4N + HBr$. Blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 196—197°; leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (J., H.). — $C_{14}H_{21}O_4N + HI$. Krystalle (aus Alkohol). F: 177—178°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (J., H.). — $C_{14}H_{21}O_4N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure + Alkohol). F: 64—65°; ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (J., H.). — $2C_{14}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver (aus verd. Salzsäure). F: 233—234° (J., H.). — Pikrat. Gelbe, blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 190° bis 191° (J., H.).

Terebinsäure-tropylester, Terebinoyltropein $C_{15}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot HC \cdot CH_2$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Terebinsäure (Bd. XVIII, S. 377) neutralisierte, auf 130—135° erhitzte Tropin-Lösung (JOWETT, HANN, Soc. 89, 362). — Krystalle (aus Aceton). F: 66—67°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (J., H.). Physiologische Wirkung: MARSHALL, Soc. 89, 359; Ar. Pth. Spl. 1908, SCHMIEDEBERG-Festschrift, S. 389. — $C_{15}H_{23}O_4N + HCl + 2H_2O$. Blättchen (aus Aceton). F: 82°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (J., H.). — $C_{15}H_{23}O_4N + HBr$. Blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 230—231°; leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol (J., H.). — $C_{15}H_{23}O_4N + HI$. Blättrige Krystalle (aus Alkohol). F: 213—214°; ziemlich leicht löslich in Wasser (J., H.). — $C_{15}H_{23}O_4N + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 85—86° (J., H.). — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 198—199° (J., H.).

Phthalid - carbonsäure - (3) - tropylester, [Phthalid - carboyl - (3)] - tropein

$C_{17}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown HC \end{array} \cdot C_6H_4$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit Phthalid-carbonsäure-(3) (Bd. XVIII, S. 418) neutralisierte, auf 120—125° erhitzte Tropin-Lösung (JOWETT, HANN, *Soc.* 89, 363). — Blättrige Krystalle (aus Essigester). F: 79—80°; sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser und Äther (J., H.). — Wirkt schwach mydriatisch; zur physiologischen Wirkung vgl. MARSHALL, *Soc.* 89, 359; *Ar. Ph. Spl.* 1908, SCHMIEDEBERG-Festschrift, S. 389. — $C_{17}H_{19}O_4N + HCl$. Blättrige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 242—244° (Zers.) (J., H.). — $C_{17}H_{19}O_4N + HBr + H_2O$. Blättchen (aus Alkohol). F: 128—129°; leicht löslich in Wasser (J., H.). — $C_{17}H_{19}O_4N + HNO_3 + H_2O$. Platten oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 169—171°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (J., H.). — $C_{17}H_{19}O_4N + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 184—185° (J., H.). — $2C_{17}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. F: 234—235° (J., H.).

Isocumarin - carbonsäure - (3) - tropylester, [Isocumarin - carboyl - (3)] - tropein

$C_{18}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown CO \end{array} \cdot C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von 4-Oxy-3.4-dihydro-isocumarin-carbonsäure-(3)-tropylester (s. u.) auf 120—125° (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 91, 95). — Blättchen (aus Alkohol). F: 179—180°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Alkohol. — Physiologische Wirkung: SYMONS. — $C_{18}H_{19}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 287° bis 288° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol. — $C_{18}H_{19}O_4N + HBr + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 252—253° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{19}O_4N + HI + H_2O$. Schuppen. F: 280—281°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{19}O_4N + HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. F: 228—229° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{18}H_{19}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 254—256° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — $2C_{18}H_{19}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 264—265° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 265° (Zers.).

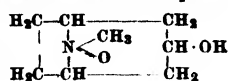
4 - Oxy - 3.4 - dihydro - isocumarin - carbonsäure - (3) - tropylester, [4-Oxy-3.4-dihydro - isocumarin - carboyl - (3)] - tropein

$C_{18}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot HC \cdot CH(OH) \cdot \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown CO \end{array} \cdot C_6H_4$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine mit 4-Oxy-3.4-dihydro-isocumarin-carbonsäure-(3) (Bd. XVIII, S. 525) neutralisierte, auf 120—125° erhitzte Tropin-Lösung (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 91, 94). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172—173°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol; liefert beim Erhitzen [Isocumarin-carboyl-(3)]-tropein (J., P.). — Physiologische Wirkung: SYMONS. — $C_{18}H_{19}O_5N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 228—229°. Zersetzt sich bei 235°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol. — $C_{18}H_{19}O_5N + HBr + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol. — $C_{18}H_{19}O_5N + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 204—205°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{18}H_{19}O_5N + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol; zersetzt sich bei 130° unter Bildung von [Isocumarin-carboyl-(3)]-tropeinnitrat. — $C_{18}H_{19}O_5N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 215—216°. Schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser. — $2C_{18}H_{19}O_5N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 193—194° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 218—220°.

Salpetersäure - tropylester, Nitryltropein $C_8H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot NO_2$. B. Man erwärmt Tropin mit Salpetersäure (D: 1,25) im Wasserbad (LADENBURG, *B.* 15, 1025). — Öl, das im Exsiccator allmählich krystallisiert. Destilliert unter geringer Zersetzung. Löst sich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol und krystallisiert nicht wieder aus. Liefert beim Kochen mit Kalilauge Kaliumnitrat. — $C_8H_{14}O_3N_2 + HI$. Prismen. — $2C_8H_{14}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

2. Weitere durch Veränderung am Stickstoff entstandene funktionelle Derivate des Nortropins.

Tropin - N-oxyd („Oxytropin“) $C_8H_{14}O_3N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WERNICK, WOLFFENSTEIN, *B.* 31, 1559; MA. POLONOVSKI, MI. POLONOVSKI, *C. r.* 180 [1925], 1755; *Bl.* [4] 89 [1926], 1148, 1161. — B. Man läßt Tropin mit Wasserstoff.



peroxyd-Lösung mehrere Tage stehen (MERLING, *B.* 25, 3124). — Krystallmasse. Nicht unersetzt destillierbar. — $2C_8H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Tafeln. Leicht löslich.

Tropin-hydroxymethylat, N-Methyl-tropiniumhydroxyd $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Nortropin mit Methyljodid in Alkohol (MERLING, *A.* 216, 347). Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Tropin, zweckmäßig in siedender wäßriger (LADENBURG, *B.* 14, 2127; *A.* 217, 129) oder in alkoh. Lösung (*M.*, *B.* 14, 1829; *A.* 216, 331). Das Nitrat entsteht beim Erhitzen von Homatropin (*S.* 23) mit Methylnitrat in Methylalkohol im Rohr auf 100° (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 91, 98). — Die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids in wäßr. Lösung mit Silberoxyd; sie reagiert stark alkalisch und geht bei der Destillation in des-Methyltropin (*Bd.* XIII, *S.* 351) über (*M.*; *L.*; WILLSTÄTTER, *A.* 326, 3, 9). — Jodid $C_8H_{11}ON \cdot I$. Würfel (aus mäßig verdünntem Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser (*L.*), sehr schwer in Alkohol (*M.*). Bleibt bei mehrstündigem Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol im Rohr auf 100° unverändert (*M.*). — Nitrat $C_8H_{11}ON \cdot NO_3$. Würfel (aus Alkohol). Bräunt sich bei 280°, schmilzt noch nicht bei 300° (*J.*, *P.*). — $2C_8H_{11}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus Wasser) (*M.*).

Phenylchloroacetyl-tropein-hydroxymethylat $C_{17}H_{21}O_2NCl = (HO)(CH_2)_2NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CHCl \cdot C_6H_5$. — Bromid $C_{17}H_{21}O_2NBr$. Mikrokristallinisches Pulver (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 240—242° (korr.); leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 95, 1025).

Cinnamoyltropein-hydroxymethylat $C_{18}H_{21}O_2N = (HO)(CH_2)_2NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. — Bromid $C_{18}H_{21}O_2NBr$. Blättchen (aus Essigester). *F.*: 288—291° (korr.) (*Zers.*); sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 95, 1030).

Phenylglykolyd-tropein-hydroxymethylat, „Homatropin-hydroxymethylat“ $C_{17}H_{21}O_2N = (HO)(CH_2)_2NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. *B.* Das Bromid entsteht beim Stehenlassen von Homatropin (*S.* 23) mit Methylbromid in absol. Alkohol (MEROK, D. R. P. 145996; *C.* 1903 II, 1225; *Frdl.* 7, 693). Das Sulfat entsteht beim Erhitzen von Homatropin mit Dimethylsulfat in Alkohol im Rohr auf 100° (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 91, 97). — Bromid $C_{17}H_{21}O_2NBr$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 192—196°; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in absol. Alkohol (*J.*, *P.*), unlöslich in Äther (*M.*). — Sulfat $(C_{17}H_{21}O_2N)_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 172—174°; leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in absol. Alkohol (*J.*, *P.*). — Nitrat $C_{17}H_{21}O_2N \cdot NO_3$. *B.* Bei der Einw. von Silbernitrat auf das Bromid in wäßr. Lösung (*J.*, *P.*). Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 134—135°.

[α -Oxy- β -phenyl-propionyl]-tropein-hydroxymethylat $C_{18}H_{21}O_2N = (HO)(CH_2)_2NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. — Bromid $C_{18}H_{21}O_2NBr$. Schuppen (aus Alkohol). *F.*: 213—215° (korr.); leicht löslich in Wasser und Alkohol (JOWETT, PYMAN, *Soc.* 95, 1023).

Tropoyltropein-hydroxymethylat $C_{18}H_{21}O_2N = (HO)(CH_2)_2NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$.

a) [*l*-Tropoyl]-tropein-hydroxymethylat, [*l*-Hyoscyamin]-hydroxymethylat, N-Methyl-*l*-hyoscyaminiumhydroxyd $C_{18}H_{21}O_2N = (HO)(CH_2)_2NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. — Bromid. *B.* Beim Stehenlassen von Hyoscyamin mit Methylbromid in Alkohol oder Chloroform (MEROK, D. R. P. 145996; *C.* 1903 II, 1225; *Frdl.* 7, 692). Krystalle. *F.*: 210—212°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Äther.

β) [*dl*-Tropoyl]-tropein-hydroxymethylat, Atropin-hydroxymethylat, N-Methyl-atropiniumhydroxyd $C_{18}H_{21}O_2N = (HO)(CH_2)_2NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. — *B.* Das Bromid entsteht beim Stehenlassen einer alkoh. Lösung von Atropin mit Methylbromid (MEROK, D. R. P. 145996; *C.* 1903 II, 1225; *Frdl.* 7, 692), das Nitrat beim Erhitzen von Atropin mit Methylnitrat und Methylalkohol im geschlossenen Gefäß auf 110° (BAYNE & Co., D. R. P. 138443; *C.* 1903 I, 427; *Frdl.* 7, 691). — Giftigkeit des Bromids und Nitrats: BERZOZI, *C.* 1906 I, 1501; vgl. *B.* & Co., D. R. P. 137622; *C.* 1903 I, 110; *Frdl.* 7, 691. Das Nitrat zeigt die peripheren Wirkungen des Atropins, aber keine erregende Wirkung auf das Zentralnervensystem (vgl. *B.* & Co., D. R. P. 137622). Zur physiologischen Wirkung der Salze vgl. ferner HILDEBRANDT, *Ar. Ptk.* 53, 84; CUSHNY in HERTZES Handbuch der experimentellen Pharmakologie, *Bd.* II (Berlin 1924), S. 650. Nachweis: ZERNIK, *C.* 1905 I, 1728. — Bromid. Schuppen (aus Alkohol). *F.*: 222—223°; leicht löslich in Wasser und heißem

Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (M.). — Nitrat. *B.* Beim Versetzen der wäßr. Lösung von (nicht näher beschriebenen) Atropin-jodmethyleat mit Silbernitrat (*B. & Co.*, D. R. P. 137622). Man führt Atropin-jodmethyleat durch Behandeln in wäßr. Lösung mit feuchtem Silberoxyd in die freie Base über und neutralisiert diese mit Salpetersäure (*B. & Co.*, D. R. P. 137622). Man setzt Atropin-chlormethyleat oder -jodmethyleat mit Silbersulfat um und behandelt das entstandene Sulfat mit Bariumnitrat oder Bleinitrat (*B. & Co.*, D. R. P. 138443). Krystalle. *F.*: 163°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Aceton und Chloroform (*B. & Co.*, D. R. P. 137622). Findet unter dem Namen Eumydrin therapeutische Verwendung als Mydriaticum (vgl. *C. 1904 I*, 204).

[α,β -Dioxy- α -phenyl-propionyl]-tropein-hydroxymethyleat $C_{18}H_{27}O_5N = (HO)(CH_2)_2NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. — Bromid $C_{18}H_{25}O_5N \cdot Br$. *B.* Aus [α,β -Dioxy- α -phenyl-propionyl]-tropein und Methylbromid in Alkohol bei 0° (*JOWETT, PYMAN, Soc. 95, 1022*). Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 218—219° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

[Isocumarin-carboyl-(3)]-tropein-hydroxymethyleat $C_{19}H_{23}O_5N = (HO)(CH_2)_2NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C \cdot CH \cdot \begin{matrix} O \\ | \\ CO \end{matrix} \cdot C_6H_5$. — Bromid $C_{19}H_{21}O_5N \cdot Br$. *B.* Aus [Isocumarin-carboyl-(3)]-tropein und Methylbromid in absol. Alkohol bei 0° (*JOWETT, PYMAN, Soc. 91, 97*). Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

[4-Oxy-3,4-dihydro-isocumarin-carboyl-(3)]-tropein-hydroxymethyleat $C_{19}H_{23}O_5N = (HO)(CH_2)_2NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot HC \cdot CH(OH) \cdot \begin{matrix} O \\ | \\ CO \end{matrix} \cdot C_6H_5$. — Bromid $C_{19}H_{21}O_5N \cdot Br$. *B.* Aus [4-Oxy-3,4-dihydro-isocumarin-carboyl-(3)]-tropein und Methylbromid in absol. Alkohol bei 0° (*JOWETT, PYMAN, Soc. 91, 95*). Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 257—258°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol.

Tropin-hydroxyäthyleat, *N*-Äthyl-tropiniumhydroxyd $C_{10}H_{21}O_3N = (HO)(CH_2)_2(C_6H_5)NC_6H_{11} \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Tropin mit Äthyljodid und Alkohol (*KRAUT, A. 133, 91*). Entsteht auch durch Behandeln der Lösung von *N*-Äthyl-atropiniumjodid mit Silberoxyd und Erhitzen der entstandenen Base mit Äthyljodid in Alkohol (*LOSSEN, A. 138, 240*). — Die freie Base, aus dem Chlorid durch Silberoxyd abgeschieden, bildet eine amorphe Masse, die in Alkohol löslich, in Äther unlöslich ist, stark alkalisch reagiert und Kohlendioxyd aus der Luft anzieht; beim Erhitzen mit Äthyljodid geht sie in *N*-Äthyl-tropiniumjodid über (*K.*). — Jodid $C_{10}H_{20}ON \cdot I$. Krystalle (*K.*). — $2C_{10}H_{20}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol) (*K.*).

N-[β -Brom-äthyl]-tropiniumhydroxyd $C_{10}H_{20}O_3NBr = (HO)(CH_2)_2(C_6H_5)NC_6H_{11} \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von Tropin mit überschüssigem Äthylendibromid unter Druck im Wasserbad (*VAN SON, Ar. 235, 688; C. 1898 II, 890*). — Das Bromid geht beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser (*v. S., Ar. 235, 691; C. 1899 I, 119*) oder mit alkoh. Kalilauge (*LUCIUS, Ar. 245, 257*) in *N*-Vinyl-tropiniumhydroxyd über. Durch Behandeln des Bromids mit Silbernitrat-Lösung in der Kälte wird nur 1 Brom-Atom eliminiert (*v. S., Ar. 235, 689; C. 1898 II, 890*); bei längerem Kochen mit Silbernitrat entsteht *N*-[β -Oxy-äthyl]-tropiniumhydroxyd (*v. S., Ar. 235, 690; C. 1899 I, 119*). — Bromid $C_{10}H_{19}OBrN \cdot Br$. Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 205—206°; leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, schwer in absol. Alkohol (*v. S., Ar. 235, 688; C. 1898 II, 890*). — $C_{10}H_{19}OBrN \cdot Cl + AuCl_3$. Tafeln (aus Wasser). *F.*: 206—207°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (*v. S., Ar. 235, 689; C. 1898 II, 890*). — $2C_{10}H_{19}OBrN \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln oder Säulen. *F.*: 215° (*Zers.*) (*v. S., Ar. 235, 689; C. 1898 II, 890*), 215—216° (*L.*).

N-[α,β -Dibrom-äthyl]-tropiniumhydroxyd $C_{10}H_{19}O_3NBr_2 = (HO)(CH_2)_2(C_6H_5)NC_6H_{11} \cdot OH$ s. S. 37.

Phenylglykolyd-tropein-hydroxyäthyleat, „Homatropin-hydroxyäthyleat“ $C_{18}H_{27}O_5N = (HO)(CH_2)_2(C_6H_5)NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. — Bromid $C_{18}H_{25}O_5N \cdot Br$. *B.* Beim Erhitzen von Homatropin (*S. 23*) mit überschüssigem Äthylbromid im Rohr auf 100° (*JOWETT, PYMAN, Soc. 91, 97*). Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 209—210°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

[di-Tropoyl]-tropein-hydroxyäthyleat, Atropin-hydroxyäthyleat, *N*-Äthyl-atropiniumhydroxyd $C_{11}H_{23}O_5N = (HO)(CH_2)_2(C_6H_5)NC_6H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Äthylbromid auf Atropin in Aceton (*MEERCK, D. R. P. 145996; C. 1903 II, 1225; Frl. 7, 693*). Das Jodid bildet sich beim Erhitzen einer alkoholisch-ätherischen Lösung von Atropin mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (*LOSSEN, A. 138, 239*).

Das Nitrat entsteht beim Erhitzen von Atropin mit Äthylnitrat in Alkohol unter Druck auf 110° (BAYER & Co., D. R. P. 138443; C. 1903 I, 427; *Frdd.* 7, 692). — Behandelt man die Lösung des Jodids mit Silberoxyd, dunstet die Lösung der freien Base über Schwefelsäure zum Sirup ein und erhitzt diesen mit Äthyljodid und Alkohol, so entsteht N-Äthyl-tropiniumjodid (L.). — Bromid. Krystalle. F: 173—174°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). — Jodid $C_{10}H_{15}O_2N \cdot I$. Krystalle (L.). — Nitrat. B. s. o. Entsteht auch aus dem Jodid durch Behandeln mit Silbernitrat in wäbr. Lösung (B. & Co., D. R. P. 137622; C. 1903 I, 110; *Frdd.* 7, 691) oder aus dem Bromid durch Behandeln mit Silbersulfat und Einw. von Bariumnitrat auf die wäbr. Lösung des entstandenen Sulfats (B. & Co., D. R. P. 138443). Krystalle. F: 116—118°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther (B. & Co., D. R. P. 137622). — $2C_{10}H_{15}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (L.).

N-[γ-Brom-propyl]-tropiniumhydroxyd $C_{11}H_{20}O_2NBr = (HO)(CH_2)(CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH_2)NC_8H_{11} \cdot OH$. B. Das Bromid entsteht beim Erhitzen von Tropin mit Trimethylen-dibromid in Alkohol im Rohr auf 100° (LUCIUS, *Ar.* 245, 257). — Bromid $C_{11}H_{20}O_2NBr \cdot Br$. Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 310°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_{11}H_{20}O_2NBr \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 255°.

Tropin - hydroxyvinylat, N - Vinyl - tropiniumhydroxyd, Tropinneurin $C_{10}H_{15}O_2N = (HO)(CH_2)(CH_2 \cdot CH)NC_8H_{11} \cdot OH$. B. Aus N-[β-Brom-äthyl]-tropiniumbromid beim Erwärmen in wäbr. Lösung mit frisch gefälltem überschüssigem Silberoxyd (VAN SON, *Ar.* 235, 691; C. 1899 I, 119) oder beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (LUCIUS, *Ar.* 245, 257). — Das Bromid gibt in alkoh. Lösung mit Brom N-[α,β-Dibrom-äthyl]-tropiniumbromid (S. 37) (v. S.). — Bromid $C_{10}H_{15}ON \cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Wird bei 215° schwarz, ohne zu schmelzen; sehr leicht löslich in Wasser (v. S.). — $C_{10}H_{15}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 223°; leicht löslich in heißem Wasser (v. S.). — $2C_{10}H_{15}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Tafeln. F: 214° (Zers.); leicht löslich in Wasser (v. S.; L.).

Tropin - hydroxyallylat, N - Allyl - tropiniumhydroxyd $C_{11}H_{21}O_2N = (HO)(CH_2)(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)NC_8H_{11} \cdot OH$. B. Das Bromid entsteht beim Erwärmen von N-[γ-Brom-propyl]-tropiniumbromid mit alkoh. Kaliumhydroxyd (LUCIUS, *Ar.* 245, 258). — $2C_{11}H_{21}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Oktaeder (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 253° bis 254°.

Tropin - hydroxybensylat, N - Bensyl - tropiniumhydroxyd $C_{11}H_{21}O_2N = (HO)(CH_2)(C_6H_5 \cdot CH_2)NC_8H_{11} \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht durch Einw. von Benzyljodid auf Tropin in alkoh. Lösung bei Zimmertemperatur (SCHOLTZ, BODE, *Ar.* 242, 574). — Jodid $C_{11}H_{21}ON \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 236° (SCH., B.). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* 53, 84. — $C_{11}H_{21}ON \cdot Cl + FeCl_3$. Orangegelbe Nadeln. F: 109° (SCHOLTZ, *Ar.* 247, 540).

[dl-Tropoyl]-tropein-hydroxybensylat, Atropin-hydroxybensylat, N - Bensyl - atropiniumhydroxyd $C_{19}H_{27}O_2N = (HO)(CH_2)(C_6H_5 \cdot CH_2)NC_8H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. — Bromid $C_{19}H_{27}O_2N \cdot Br$. B. Aus Atropin und Benzylbromid in alkoh. Lösung (SCHOLTZ, BODE, *Ar.* 242, 574). Blättchen (aus Wasser). F: 215°; leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser (SCH., B.). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* 53, 84.

N - [2-Brommethyl - bensyl] - tropiniumhydroxyd, N - [2'-Brom-o-xylyl] - tropiniumhydroxyd $C_{11}H_{21}O_2NBr = (HO)(CH_2)(CH_2Br \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)NC_8H_{11} \cdot OH$. B. Das Bromid entsteht bei der Einw. von 1 Mol o-Xylylendibromid auf 1 Mol Tropin in Alkohol oder Chloroform (SCHOLTZ, *Ar.* 237, 204). — Bromid $C_{11}H_{21}O_2NBr \cdot Br$. Würfel (aus heißem Wasser). F: 160°. — $C_{11}H_{21}O_2NBr \cdot Cl + AuCl_3$. Körniger Niederschlag. F: 62°. Unlöslich in Wasser. — $2C_{11}H_{21}O_2NBr \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 196°.

N - [β - Oxy - äthyl] - tropiniumhydroxyd, Tropinecholin $C_{10}H_{19}O_2N = (HO)(CH_2)(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)NC_8H_{11} \cdot OH$. B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Tropin mit β-Chlor-äthylalkohol unter Druck auf 100° (VAN SON, *Ar.* 235, 687; C. 1898 II, 889). Das Nitrat bildet sich bei längerem Kochen von N-[β-Brom-äthyl]-tropiniumbromid mit Silbernitrat in wäbr. Lösung (v. S., *Ar.* 235, 690; C. 1899 I, 119). — $C_{10}H_{19}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 216°. — $2C_{10}H_{19}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$. Prismen. F: 216—217° (Zers.).

N - [α,β - Dibrom - äthyl] - tropiniumhydroxyd $C_{10}H_{19}O_2NBr_2 = (HO)(CH_2)(CH_2Br)NC_7H_{11} \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von Brom auf N-Vinyl-tropinium-bromid in alkoh. Lösung (VAN SON, *Ar.* 235, 692; *C.* 1899 I, 119). — Bromid $C_{10}H_{18}OBr_2N \cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{18}OBr_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 214—215°.

N-Benzoyl-nortropin, **N-Benzoyl-tropigenin** $C_{14}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_7H_{11} \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Nortropinsalz der Nortropin-N-carbonsäure (s. u.) in alkal. Lösung (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1580). — Warzen (aus Benzol + Ligroin). F: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol, warmem Benzol und Aceton. In kaltem und heißem Wasser viel leichter löslich als in warmem. Unlöslich in Ligroin.

Nortropin - N - carbonsäure, **Tropigenin - N - carbonsäure** $C_8H_{11}O_2N = HO_2C \cdot NC_7H_{11} \cdot OH$. — Nortropinsalz $C_7H_{13}ON + C_8H_{11}O_2N$. *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkoholisch-ätherische Lösung von Nortropin (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 1580). Krystalle. F: 166° (CO_2 -Entwicklung). Wird durch Chromtrioxyd in Eisessig bei 55—65° zu Nortropinon oxydiert (W., *B.* 29, 1581; D. R. P. 89999; *Frdl.* 4, 1213).

O - Hydratropoyl - nortropin - N - carbonsäure, **O - Hydratropoyl - tropigenin - N-carbonsäure** $C_{11}H_{15}O_4N = HO_2C \cdot NC_7H_{11}O \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. — O-Hydratropoyl-nortropinsalz $C_{10}H_{11}O_2N + C_{11}H_{15}O_4N$. *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkoh. Lösung von Hydratropasäure-nortropylester (S. 15) (PESCI, *G.* 12, 288). Aus Nadeln bestehende Warzen. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, unlöslich in Äther.

Tropigenin - N - essigsäure - hydroxymethylat, **N - Carboxymethyl - tropiniumhydroxyd**, **Tropinbetain** $C_{10}H_{19}O_4N = (HO)(CH_2)(HO_2C \cdot CH_2)NC_7H_{11} \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 1 Tl. Tropin mit 2 Tln. Chloroessigsäure auf 130° (VAN SON, *Ar.* 235, 686; *C.* 1898 II, 889). — $C_{10}H_{19}O_4N \cdot Cl + AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 223—224°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser. — $2C_{10}H_{19}O_4N \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Prismen. F: 227°.

Tropigenin - N - essigsäuremethylester - hydroxymethylat, **N - [Carbomethoxymethyl] - tropiniumhydroxyd** $C_{11}H_{19}O_4N = (HO)(CH_2)(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)NC_7H_{11} \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{20}O_4N \cdot I$. *B.* Aus Tropin und Jodessigsäuremethylester in alkoh. Lösung (SCHOLTZ, *Bonn, Ar.* 242, 574). Krystalle (aus Wasser). F: 212°; leicht löslich in warmem Wasser und warmem Alkohol (SCH., B.). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* 53, 84.

N-Cyanmethyl-tropiniumhydroxyd $C_{10}H_{15}O_2N_2 = (HO)(CH_2)(NC \cdot CH_2)NC_7H_{11} \cdot OH$. — Bromid $C_{10}H_{14}ON \cdot Br$. *B.* Aus Tropin und Bromacetonitril bei 100° (v. BRAUN, *B.* 41, 2122). Beginnt sich bei 215° zu schwärzen und schmilzt bei 225°. Schwer löslich in Alkohol. Physiologisch unwirksam.

N - Aminoformylmethyl - atropiniumhydroxyd $C_{14}H_{21}O_4N_2 = (HO)(CH_2)(H_2N \cdot CO \cdot CH_2)NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_3 \cdot OH$. *B.* Die Salze entstehen aus Atropin beim Kochen mit Chloracetamid in Aceton, beim Stehenlassen mit Bromacetamid in Aceton sowie beim Stehenlassen mit Jodacetamid in Alkohol (EINHORN, GÖTTLER, *B.* 42, 4853). — Die Salze zeigen Atropinwirkung. — Blättchen. F: 204—205° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol. — Bromid $C_{14}H_{21}O_4N_2 \cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol). F: 204—205°. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, ziemlich schwer in absol. Alkohol. — Jodid $C_{14}H_{21}O_4N_2 \cdot I$. Kugelförmige Krystallaggregate (aus Methylalkohol). F: 203—204° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, ziemlich schwer in Alkohol, fast unlöslich in Aceton, Äther, Essigester, Benzol und Chloroform.

N - Cyanmethyl - atropiniumhydroxyd $C_{15}H_{21}O_4N_2 = (HO)(CH_2)(NC \cdot CH_2)NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_3 \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus Atropin und Bromacetonitril bei 100° (v. BRAUN, *B.* 41, 2122). — Bromid. Hygroskopisch; schwer löslich in Alkohol (v. B.). Zeigt Curarewirkung, aber keine spezifische Atropin- oder Cyanwirkung (HEINZ). — $2C_{15}H_{21}O_4N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 215° (v. B.).

Pentamethylen-bis-tropiniumhydroxyd $C_{21}H_{41}O_4N_2 = [HO \cdot C_7H_{11}N(CH_2)(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2$. — Bromid $C_{21}H_{40}O_4N_2 \cdot Br_2$. *B.* Aus 2 Mol Tropin und 1 Mol 1,5-Dibrom-pentan im Wasserbad (v. BRAUN, *B.* 41, 2165). Hygroskopische Masse. F: 282°. Schwer löslich in Alkohol.

o-Xylylen-bis-tropiniumhydroxyd $C_{24}H_{40}O_6N_2 = [HO \cdot C_7H_{11}N(CH_3)(OH) \cdot CH_2]_2C_6H_4$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erwärmen der alkoh. Lösung von 2 Mol Tropin und 1 Mol o-Xylylendibromid (SCHOLTZ, *Ar.* 237, 203). — Bromid $C_{24}H_{38}O_6N_2Br_2$. Tafeln (aus Wasser). *F:* 230—231°. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{24}H_{38}O_6N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). *F:* 228—229°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{24}H_{38}O_6N_2Cl_2 + PtCl_4$. Nadeln. *F:* 246—247°. Unlöslich in Wasser.

o-Xylylen-bis-atropiniumhydroxyd $C_{42}H_{54}O_6N_2 = [HO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot O \cdot C_7H_{11}N(CH_3)(OH) \cdot CH_2]_2C_6H_4$. *B.* Das Bromid entsteht beim Stehenlassen von 2 Mol Atropin mit 1 Mol o-Xylylendibromid in alkoh. Lösung (SCHOLTZ, *Ar.* 237, 202). — Bromid $C_{42}H_{54}O_6N_2Br_2$. Nadeln (aus Wasser). *F:* 145°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — $C_{42}H_{54}O_6N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. *F:* 78°. — $C_{42}H_{54}O_6N_2Cl_2 + PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln. *F:* 240—241°.

C. Substitutionsprodukte des Nortropins.

2-Brom-tropin-hydroxymethylat, N-Methyl-2-brom-tropiniumhydroxyd $C_9H_{15}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die aus der wäßr. Lösung von bromwasserstoffsäurem des-Methyl-tropindibromid (Bd. XIII, S. 349) durch Natriumcarbonat ausgeschiedene Base lagert sich in äther. Lösung rasch in 2-Brom-tropin-brommethylat um (WILLSTÄTTER, *A.* 326, 4, 12). Man trägt eine Lösung von Brom in Chloroform bei 0° bis 5° in eine wäßrige, durch Bromwasserstoffsäure neutralisierte Lösung von des-Methyltropin (Bd. XIII, S. 351) ein, macht mit Natriumcarbonat alkalisch und engt die Chloroform-Lösung ein (W.). — Das Bromid wird bei der Behandlung mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung in des-Methyltropin zurückverwandelt. Bei der Einw. von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure auf das Bromid entsteht Tropidin-jodmethylat (Bd. XX, S. 178). Das Bromid wird durch längeres Kochen mit Wasser nicht verändert. Beim Erwärmen des Bromids mit Alkalicarbonaten erfolgt Spaltung in Dimethylamin und $\Delta^{1,2}$ -Dihydrobenzaldehyd. — Bromid $C_9H_{17}OBrN \cdot Br$. Farblose Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). *F:* ca. 233° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Alkohol; sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_9H_{17}OBrN \cdot I$. Prismen oder Nadeln. *F:* 233—234° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem, leicht in kaltem Wasser.

b) Norpseudotropanol-(3), Norpseudotropin, Pseudo-tropigenin $C_7H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von Pseudotropin (s. u.) mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung bei 0° (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 2231). Beim Eintragen von Natrium in die siedende alkoholische Lösung des Nortropinonsalzes der Nortropinon-N-carbonsäure (Syst. No. 3180) (W., *B.* 29, 1637). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Äther; zieht aus der Luft begierig Wasser und Kohlendioxyd an (W., *B.* 29, 1638). Wird durch Chromsäure zu Nortropinon oxydiert (W., *B.* 29, 1638). — $C_7H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Blätter (aus Wasser). *F:* 211—212° (Zers.) (W., *B.* 29, 1638, 2231). — $2C_7H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Blätter (aus Wasser). *F:* 240° (Zers.); unlöslich in Alkohol (W., *B.* 29, 1638).

Pseudotropanol-(3), Pseudotropin $C_7H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Tropidin beim Erhitzen des Hydrobromids der α -Form des 3-Brom-tropans (Bd. XX, S. 142) mit Wasser im Rohr auf 200—250° oder beim Erhitzen der α -Form des 3-Brom-tropans bzw. seines Hydrobromids mit wäßr. Lösungen von sauren Salzen oder verd. Mineralsäuren, am besten mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 200—215° (WILLSTÄTTER, *B.* 34, 3165; *A.* 326, 25, 36; MERCK, D. R. P. 133564; *C.* 1902 II, 491; *Frdl.* 6, 1151). Beim Kochen von Tropin mit Natriumamylat-Lösung (W., *B.* 29, 945; D. R. P. 88270; *Frdl.* 4, 1212). Bei der Elektrolyse von Tropin in verd. schwefelsaurer Lösung in einer Zelle ohne Diaphragma (MERCK, D. R. P. 128855; *C.* 1902 I, 609; *Frdl.* 6, 1150). Beim Erhitzen von Benzoylpseudotropin (S. 39) mit Salzsäure (LIEBERMANN, *B.* 24, 2338; HESSE, *A.* 271, 210). Aus Tropinon als einziges Produkt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol oder mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung (W., *B.* 29, 941), neben Tropin und Tropan bei der elektrolytischen Reduktion, zweckmäßig in schwach saurer Lösung (MERCK, D. R. P. 115517; *C.* 1900 II, 1168; *Frdl.* 6, 1149; W., *B.* 33, 1985 Anm.), oder bei der Reduktion mit Zinkstaub + Jodwasserstoffsäure (W., IGLAUER, *B.* 33, 1171). Aus dl-Ekgonin (Syst. No. 3326) beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure oder Kochen mit konz. Salzsäure (W., BOBE, *B.* 34, 1458; *A.* 326, 56; vgl. W., WOLFE, MÄDER, *A.* 434 [1923], 134). — Prismen (aus

Benzol + Petroläther oder aus Ligroin). Rhombisch bipyramidal (Fock, *B.* 25, 928; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 877). *F.*: 108–109° (W., *A.* 326, 39). *Kp.*: 240–241° (korr.) (LIE., *W.*, *B.* 29, 942). Optisch inaktiv (LIE., *B.* 24, 2340; W., *B.* 29, 942, 945 Anm.). Reines Pseudotropin ist mit Wasserdampf nicht flüchtig; im Gemisch mit Tropin destillieren beide Basen über, bis zuletzt fast reines Pseudotropin zurückbleibt (W., *A.* 326, 40). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol (LIE.) und Chloroform (H.), ziemlich leicht in Äther (LIE., *B.* 24, 2339; M., D. R. P. 115517). — Pseudotropin wird bei der Elektrolyse in saurer Lösung an der Anode nicht verändert (Gegensatz zu Tropin) (M., D. R. P. 128855; *C.* 1902 I, 609; *Frdl.* 6, 1150). Durch Behandeln von Pseudotropin in schwefelsaurer Lösung mit Bleidioxid bei 60–70° (M., D. R. P. 117629; *C.* 1901 I, 429; *Frdl.* 6, 1145), mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung bei 10° (M., D. R. P. 117628; *C.* 1901 I, 429; *Frdl.* 6, 1144), in essigsaurer Lösung mit Chromsäure bei 60–70° (W., *B.* 29, 946; D. R. P. 89597; *Frdl.* 4, 1213) oder in natronalkalischer Lösung mit Kaliumferricyanid (M., D. R. P. 117629; *C.* 1901 I, 429; *Frdl.* 6, 1145) entsteht Tropin. Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure erhält man di-Tropinsäure (Syst. No. 3274) (LIE., *B.* 24, 2587). Läßt man Kaliumpermanganat auf Pseudotropin in verdünnter alkalischer Lösung einwirken, so wird Norpseudotropin gebildet (W., *B.* 29, 2231). Beim Erhitzen mit Eisessig und Schwefelsäure entsteht Tropidin (LIE., LIMPACH, *B.* 25, 929; W., *B.* 29, 942). Mit Methyljodid in Methylalkohol bildet sich Pseudotropin-jodmethylat (*S.* 40) (H., *A.* 271, 212).

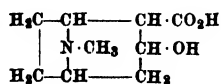
$C_8H_{15}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 250° sich zu zersetzen und schmilzt bei 280–282° unter Aufschäumen (WILLSTÄTTER, *B.* 29, 943). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (LIEBERMANN, *B.* 24, 2340; W.). — $2C_8H_{15}ON + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr hygroskopisch (LIE., LIMPACH, *B.* 25, 928). — $C_8H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). *F.*: 225° (Zers.) (LIE.; W.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (LIE.). — $2C_8H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Tafeln (aus mäßig konzentrierter wäßriger Lösung) (W.). Monoklin prismatisch (MÜLLER, *B.* 24, 2342; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 878). Verliert das Kristallwasser bei 110° und schmilzt dann bei 206° (HESSE, *A.* 271, 211). Aus wäßr. Lösung durch Alkohol fällbar (LIE.). — Pikrat $C_8H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Dimorph: Nadeln oder Prismen (aus Wasser) (W., *A.* 326, 41). Beginnt bei 245° sich dunkel zu färben und schmilzt bei 258–259° unter Zersetzung (W., IGLAUER, *B.* 33, 1173; W., *A.* 326, 41). 100 Tle. Wasser von 14° lösen 1,484 Tle.; sehr leicht löslich in heißem Wasser (W., I.). — Salz der Atropasäure $C_8H_{15}ON + C_8H_7O_2$. Krystalle (aus Benzol). *F.*: 130–132° (LIE., LIM., *B.* 25, 938). — Salz der Opiansäure $C_8H_{15}ON + C_8H_7O_6$. Krystalle. *F.*: 153–154°; leicht löslich in Wasser, schwer in Aceton (LIE., *B.* 29, 2035). — Salz der [d-Campher]- β -sulfonsäure $C_8H_{15}ON + C_8H_7O_6S$. Prismen (aus Alkohol + Essigester). *F.*: 224–226°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol Amylalkohol und Chloroform, sehr schwer in Essigester, Aceton und Benzol; $[\alpha]_D$: +26,3° (Alkohol; $c = 1,9$), +13,7° (Wasser; $c = 1,6$) (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* 95, 1971). — Salz der α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure $C_8H_{15}ON + C_8H_7O_6BrS$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Essigester); Nadeln mit $1H_2O$ (aus wasserhaltigen Lösungsmitteln); schmilzt wasserhaltig bei 112°, wasserfrei bei 180°; $[\alpha]_D$ (des wasserfreien Salzes): +69,1° (Chloroform; $c = 1,8$), +60,5° (Wasser; $c = 2$) (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* 95, 1971).

Benzoesäure - pseudotropylester. Benzoylpseudotropin, Tropacocain
 $C_{17}H_{19}O_4N = CH_2 \cdot NC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. V. In den Blättern von Erythroxylon Coca javanischen Ursprungs (GIESEL, LIEBERMANN, *B.* 24, 2336; HESSE, *A.* 271, 208; *J. pr.* [2] 66, 402). Läßt sich von den übrigen Alkaloiden der Cocablätter durch seine Löslichkeit in Ammoniak trennen (H., *A.* 271, 208). — *B.* Beim Erhitzen von Pseudotropin mit Wasser und Benzoesäureanhydrid (L., *B.* 24, 2343). — Tafeln. *F.*: 49° (L.; WILLSTÄTTER, *B.* 29, 943). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (L.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (L.). — Wird durch heiße konzentrierte Salzsäure in Benzoesäure und Pseudotropin gespalten (L.; H., *A.* 271, 210). — Wirkt lokalanästhesierend (LIEBREICH, *B.* 24, 2344; CHADBOURNE, *J.* 1893, 2393). Zur physiologischen Wirkung vgl. ferner POTLISON in HOFFMANN'S Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 154; H. H. MEYER, GOTTlieb, Die experimentelle Pharmakologie [Berlin-Wien 1925], S. 168. — Reaktionen und Unterscheidung von Cocain: REICHARD, *P. C. H.* 49, 337. — $C_{17}H_{19}O_4N + HCl$. Stark lichtbrechende Tafelchen (aus Alkohol). *F.*: 270° (Zers.) (W.), 271° (LIEBERMANN), 276–277° (Zers.) (MERCK, D. R. P. 79864; *Frdl.* 4, 1210), 283° (unkorr.) (BARROWCLIFF, TUTIN, *Soc.* 95, 1972). Leicht löslich in Wasser (L.), schwer in absolutem kaltem Alkohol (W.), unlöslich in Äther (H., *A.* 271, 209). Wird durch längeres Kochen in wäßr. Lösung nicht zersetzt (M., *C.* 1899 I, 705). Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg. [Berlin 1926], S. 722. — $C_{17}H_{19}O_4N + HBr$. Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser (W.). — $C_{17}H_{19}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 206° (L.), 207–208° (Zers.) (W.). Schwer löslich auch in heißem Wasser (W.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. *F.*: 215–217°; schwer löslich in Wasser (M., D. R. P. 79864). — $2C_{17}H_{19}O_4N +$

$2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. F: 276—278° (vorhergehende Schwärzung) (M., D. R. P. 79864). Schwer löslich in Wasser (H., A. 271, 209), löslich in schwach salzsäurehaltigem Wasser (M., D. R. P. 79864). — Pikrat. Nadeln. Schwärzt sich bei 215—220°, schmilzt bei 240—242°; schwer löslich in Wasser (M., D. R. P. 79864). — Salz der [d-Campher]- β -sulfonsäure $C_{15}H_{19}O_2N + C_{10}H_{15}O_4S$. Prismen (aus Alkohol + Essigester). F: 176—177°; $[\alpha]_D + 11,1^\circ$ (Wasser; c = 2,7) (BARROWCLIFF, TUTIN, Soc. 95, 1972). — Salz der α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure $C_{15}H_{19}O_2N + C_{10}H_{15}O_4BrS$. Wasserfreie Prismen (aus Alkohol + Essigester) oder Nadeln mit 3 H_2O (aus Wasser); das wasserhaltige Salz schmilzt bei 73°, das wasserfreie bei 190°; schwer löslich in kaltem Wasser; $[\alpha]_D + 47,3^\circ$ (Wasser; c = 2,4) (BARROWCLIFF, TUTIN, Soc. 95, 1972).

Zimtsäure-pseudotropylester, Cinnamoylpseudotropein $C_{17}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Pseudotropin mit Zimtsäureanhydrid und etwas Wasser (LIEBERMANN, B. 24, 2343). — F: 87—88°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{17}H_{21}O_2N + HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{17}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Unlöslich.

Kohlensäure-monopseudotropylester, Pseudotropin-O-carbonsäure $C_9H_{15}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO_2H$. Die Verbindung, die früher diese Konstitution zugeschrieben wurde, ist als dl-Ekgonin (s. nebenstehende Formel) erkannt und demgemäß in Syst. No. 3326 eingeordnet worden.



Mandelsäure-pseudotropylester, Phenylglykoly-pseudotropein, „Pseudohomotropin“ $C_{17}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. B. Man erhitzt Pseudotropin mit dem Produkt, das aus Mandelsäure durch Einw. von Essigsäureanhydrid bei 210—220° erhalten wurde, auf 200° oder in Gegenwart von Benzol im Rohr auf 130° (LIEBERMANN, LIMPACH, B. 25, 931). Bei wiederholtem Eindampfen eines Gemisches von Pseudotropin und Mandelsäure mit verd. Salzsäure (L., L.). — Flüssigkeit. — Wird durch Behandlung mit Mineralsäuren schon in der Kälte, durch Einw. von Barytwasser bei 60° in Mandelsäure und Pseudotropin gespalten. — $2C_{17}H_{21}O_2N + H_2SO_4$. Sehr hygroskopisch. — $C_{17}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. — $2C_{17}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Flockiger Niederschlag.

Tropasäure-pseudotropylester, Tropoylpseudotropein $C_{17}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot CH(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Bei wiederholtem Abdampfen eines Gemisches aus Pseudotropin und Tropasäure mit verd. Salzsäure (LIEBERMANN, LIMPACH, B. 25, 934). — Kristalle. F: 86—88°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Alkohol und Benzol; aus Benzol-Lösung durch Ligroin fällbar. — Physiologische Wirkung: LIEBREICH. — $C_{17}H_{23}O_2N + HCl$. Hygroskopische Nadeln. F: 183° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{17}H_{23}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 135°. — $2C_{17}H_{23}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 90°). Hellgelbe Flocken.

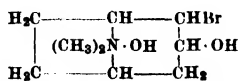
Pseudotropin-hydroxymethylat, N-Methyl-pseudotropiniumhydroxyd $C_8H_{19}O_2N = (HO)(CH_2)_2NC_7H_{11} \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus Pseudotropin und Methyljodid in Methylalkohol (HESSE, A. 271, 212). — Die freie Base liefert bei der Destillation des Methyl-pseudotropin (Bd. XIII, S. 351) (WILLSTÄTTER, A. 326, 15). — Chlorid $C_8H_{19}ON \cdot Cl$. Rhomboeder. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H.). — Jodid $C_8H_{19}ON \cdot I$. Rhomboeder. Schmilzt etwas über 270° (H.). — $2C_8H_{19}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Kristalle (aus Wasser). F: 216° (H.).

Benzoylpseudotropein-hydroxymethylat $C_{16}H_{23}O_2N = (HO)(CH_2)_2NC_7H_{11} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Das Jodid entsteht beim Behandeln von Benzoylpseudotropein mit Methyljodid in Methylalkohol (HESSE, A. 271, 209). — Chlorid $C_{16}H_{23}O_2N \cdot Cl$. Nadeln oder Prismen. — Jodid $C_{16}H_{23}O_2N \cdot I$. Kristalle. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_{16}H_{23}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelber, kristallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{16}H_{23}O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

N-Benzoyl-norpseudotropin, N-Benzoyl-pseudotropigenin $C_{14}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_7H_{11} \cdot OH$. B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Norpseudotropin in Natronlauge (WILLSTÄTTER, B. 29, 1639). — Prismen (aus Alkohol). F: 165—166°. In heißem Wasser viel löslicher als in kaltem. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Äther und Benzol, sehr leicht in heißem Alkohol.

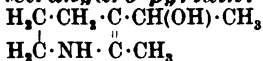
Norpseudotropin-N-carbonsäure, Pseudotropigenin-N-carbonsäure $C_8H_{13}O_3N = HO_2C \cdot NC_6H_{11} \cdot OH$. — Norpseudotropinsalz $C_7H_{13}ON + C_8H_{13}O_3N$. B. Beim Einleiten von feuchtem Kohlendioxyd in die alkoholisch-ätherische Lösung von Norpseudotropin (WILLSTÄTTER, B. 29, 1637). Krystallinischer Niederschlag. F: 138—140° (CO_2 -Entwicklung). Sehr leicht löslich in Wasser.

2 - Brom - pseudotropin - hydroxymethylat, N - Methyl-2 - brom - pseudotropiniumhydroxyd $C_8H_{13}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Das Bromid entsteht durch Behandeln von des-Methylpseudotropin (Bd. XIII, S. 351) in bromwasserstoffsaurer Lösung mit Brom in Chloroform oder Eisessig und Umlagerung des nach Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat in die Chloroformschicht übergegangenen Brom-Additionsprodukts durch kurzes Erwärmen (WILLSTÄTTER, B. 34, 143; A. 326, 18). — Das Bromid bzw. Jodid wird durch Natriumamalgam oder Zinkstaub und Ammoniak in des-Methylpseudotropin zurückverwandelt; durch Einw. von Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf das Bromid entsteht Tropidin-jodmethylat (Bd. XX, S. 178). Das Bromid zerfällt beim Erwärmen mit Alkalien in Dimethylamin und $\Delta^{1,2}$ -Dihydrobenzaldehyd (Bd. VII, S. 147). — Bromid $C_8H_{17}OBrN \cdot Br$. Vierseitige, luftbeständige Täfelchen (aus Alkohol), F: 237—238° (Zers.). Schwer löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Wasser. — Jodid $C_8H_{17}OBrN \cdot I$. B. Aus dem Bromid durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid im Rohr bei 100° (W., A. 326, 19). Würfelähnliche Tafeln und Prismen (aus Wasser), F: 238° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser.



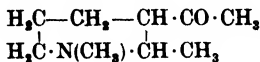
3. Oxy-Verbindungen $C_8H_{15}ON$.

1. **3¹ - Oxy - 2 - methyl - 3 - äthyl - 1.4.5.6 - tetrahydro - pyridin, 2 - Methyl - 3 - [α - oxy - äthyl] - 1.4.5.6 - tetrahydro - pyridin.** 2 - Methyl - 3 - [α - oxy - äthyl] - Δ^1 -piperidein $C_8H_{15}ON =$



1.2 - Dimethyl - 3 - [α - oxy - äthyl] - 1.4.5.6 - tetrahydro - pyridin $C_8H_{17}ON =$

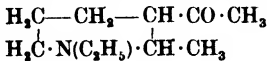
$H_2C \cdot CH_3 \cdot C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Die Verbindung, der früher diese Konstitution zugeschrieben wurde, ist als 1.2-Dimethyl-3-acetyl-piperidin



gemäß in Syst. No. 3179 eingeordnet worden.

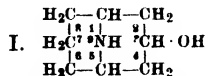
1 - Äthyl - 2 - methyl - 3 - [α - oxy - äthyl] - 1.4.5.6 - tetrahydro - pyridin $C_{10}H_{19}ON =$

$H_2C \cdot CH_3 \cdot C \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. Die Verbindung, der früher diese Konstitution zugeschrieben wurde, ist als 1-Äthyl-2-methyl-3-acetyl-piperidin



demgemäß in Syst. No. 3179 eingeordnet worden.

2. **3-Oxy-granatanin, Granatolin und Pseudogranatolin**¹⁾ $C_8H_{15}ON$, Formel I.



a) **Granatolin**¹⁾ $C_8H_{15}ON$, Formel I.

N-Methyl-granatolin¹⁾ $C_9H_{17}ON = CH_3 \cdot NC_6H_{13} \cdot OH$. B. Neben N-Methyl-granatolin (Bd. XX, S. 154) und N-Methyl-pseudogranatolin bei der elektrolytischen Reduktion von N-Methyl-granatolin (Pseudopelletierin) (Syst. No. 3180) in 50%iger Schwefelsäure (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, B. 38, 1989). — Prismen. F: 69—70°. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich. — Wird von Chromtrioxyd zu Pseudopelletierin oxydiert. Wird von siedender Natrium-äthylat-Lösung glatt in N-Methyl-pseudogranatolin umgelagert. — $C_8H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Prismen. F: 200—211° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

¹⁾ Die von CIAMICIAN, SILBER (G. 26 II, 143; B. 29, 482) als „Granatolin“ bezeichnete Verbindung wird in diesem Handbuch Pseudogranatolin genannt, da WILLSTÄTTER, VERAGUTH, (B. 38, 1989) dem entsprechenden N-Methyl-Derivat auf Grund der Analogie mit Pseudotropin den Namen Pseudomethylgranatolin erteilen, während sie das von ihnen dargestellte isomere, dem Tropin analoge N-Methyl-Derivat Methylgranatolin nennen.

O - Benzoyl - N - methyl - granatolin $C_{19}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot NC_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. — $C_{19}H_{21}O_4N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F (unschärf): 182°. Sehr leicht löslich in Alkohol (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, B. 38, 1990).

b) **Pseudogranatolin**¹⁾ $C_8H_{15}ON$, Formel I auf S. 41. B. Bei Behandlung von N-Methylpseudogranatolin mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (CLAMICIAN, SILBER, G. 24 II, 357; B. 27, 2855). — Nadeln oder Prismen (aus Äther). F: 134°; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heißem Äther; zieht an der Luft Kohlendioxyd an (C., S.). — Liefert bei gelinder Oxydation mit Chromschwefelsäure Granatonin (Syst. No. 3180), bei stärkerer Oxydation Granatsäure (Syst. No. 3274) (PRECINITI, R. A. L. [5] 81, 396; G. 29 I, 414). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 140° entsteht 3-Jod-granatnin (Bd. XX, S. 154) (C., S.). Bei der Destillation des Hydrochlorids mit Zinkstaub wird Pyridin gebildet (C., S.). — $C_8H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). Rhombisch bipyramidal (BOERIS, Z. Kr. 43, 488; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 896). F: 215° (C., S.).

N-Methyl-pseudogranatolin¹⁾ $C_9H_{11}ON = CH_2 \cdot NC_6H_5 \cdot OH$. B. Durch Reduktion von N-Methyl-granatolin in absol. Alkohol mit Natrium (CLAMICIAN, SILBER, G. 24 I, 122; B. 26, 2741). Bei der elektrolytischen Reduktion von N-Methyl-granatolin in 50%iger Schwefelsäure, neben N-Methyl-granatolin (Bd. XX, S. 154) und N-Methyl-granatolin (WILLSTRÄTTER, VERAGUTH, B. 36, 1989). Beim Kochen von N-Methyl-granatolin mit Natriumamylat-Lösung (W., V.). — Fischgrätenähnliche Krystalle (aus Petroläther). F: 100°; Kp_{761} : 251°; löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C., S., G. 24 I, 122; B. 26, 2741). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure N-Methyl-granatolin und N-Methyl-granatsäure (Syst. No. 3274) (C., S., G. 26 II, 153, 160; B. 26, 487, 490). Geht bei der Einw. von Kaliumpermanganat in alkal. Lösung in Pseudogranatolin über (C., S., G. 24 II, 357; B. 27, 2855). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp : 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 140° wird 9-Methyl-3-jod-granatolin (Bd. XX, S. 155) gebildet (C., S., G. 24 I, 127, 128; B. 26, 2743, 2744); erhitzt man auf 260°, so entstehen N-Methyl-granatolin und geringe Mengen Granatolin (Bd. XX, S. 153) (C., S., G. 24 I, 135; II, 351; B. 26, 2750; 27, 2851). Durch Erwärmen mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid erhält man neben der ungesättigten Base 9-Methyl-3-chlor-granatolin (W., V.). Durch erschöpfende Methylierung erhält man des-Dimethylpseudogranatolin (Bd. XIII, S. 352) und als Nebenprodukt eine damit isomere Verbindung $C_{10}H_{11}ON$ (s. u.) (W., V.). — $C_9H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (BORRIS, Z. Kr. 43, 486; vgl. Grotz, Ch. Kr. 5, 897). F: 213° (C., S., G. 24 I, 123; B. 26, 2741).

Verbindung $C_{10}H_{17}ON$. B. Neben des Dimethylpseudogranatolin durch erschöpfende Methylierung von N-Methyl-pseudogranatolin (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, B. 38, 1991). Ziemlich dünnflüssiges Öl. $K_{p,15}$: 113–115°; $K_{p,76}$: 234,5–238,5° (korr.). Flüchtig mit Wasserdampf.

O-Benzoyl-N-methyl-pseudogranatolin $C_{16}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot NC_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von N-Methyl-pseudogranatolin mit Benzoylchlorid (WILLSTÄTTER, VERAGUTH, B. 38, 1990; vgl. CHAMICIAN, SILBER, G. 24 I, 126; B. 36, 2743). — Kristalle. F: 34°; sehr schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, sonst sehr leicht löslich (W., V.). — $C_{16}H_{19}O_3N + HCl$. Rhomboeder. F: 235°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (W., V.). — Hydrojodid. Säulen. F: 242—243°; 100 g Wasser von 18° lösen 0,88 g; leicht löslich in heißem Wasser (W., V.). — $2C_{16}H_{19}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber, kristallinischer Niederschlag (C., S.).

N-Methyl-pseudogranatolin-hydroxymethylat, **N,N-Dimethyl-pseudogranatolinumhydroxyd** $C_{10}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)_2NC_6H_{11} \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{11}ON \cdot I$. B. Aus N-Methyl-pseudogranatolin und Methyljodid, evtl. unter Zusatz von Methylalkohol (CIAMICIAN, *SILBER*, G. 24 I, 123; B. 26, 2742). Tafeln (aus Wasser). Rhombisch (NEGRI, G. 24 I, 124). F: 307°; ziemlich schwer löslich in heißem Wasser; wird von Kalilauge kaum angegriffen (C. S.).

N-Nitroso-pseudogranatolin $C_8H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.
B. Bei kurzem Kochen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Pseudogranatolin mit Natriumnitrit (CLAMCIAN, SILBER, *G.* 24 II, 359; *B.* 27, 2856). — Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 72° bis 73°. Gibt bei längerem Aufbewahren über Schwefelsäure 1 H_2O ab und schmilzt dann bei 125° (C., S.; vgl. ODDO, CESARIS, *G.* 44 II [1914], 217, 225).

$$\begin{array}{c} H_2C-CH-CH_2 \\ | \quad | \quad | \\ H_2C \quad N-NO \quad CH-OH \\ | \quad | \quad | \\ H_2C-CH-CH_2 \end{array}$$

4. 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-tetrahydropyridin, 4-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl- Δ^3 -piperidein (Triacetonamin) $C_8H_{17}ON = \begin{matrix} H_2C-C(OH):CH \\ (CH_3)_2C-NH-C(CH_3)_2 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 4-Oxo-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, Syst. No. 3179.

¹⁾ Vgl. Fußnote auf S. 41.

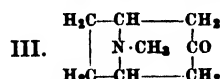
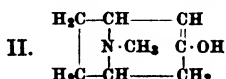
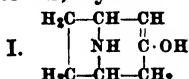
4-Äthylmercapto-2.2.6.6-tetramethyl-tetrahydropyridin („Triacetoninäthylsulfid“) $C_{11}H_{21}NS = \begin{array}{c} H_3C \cdot C(S \cdot C_2H_5) : CH \\ | \\ (CH_3)_2C - NH - C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Bei der Einw. von Äthylmercaptan auf Triacetonamin in alkoh. Salzsäure (PAULY, B. 31, 3150). — Öl. Unlöslich in Wasser. — $C_{11}H_{21}NS + HCl$. Krystalle (aus Alkohol-Äther). — Chloroplatinat. Gelbliche Nadeln.

4-Phenylmercapto-2.2.6.6-tetramethyl-tetrahydropyridin („Triacetoninphenylsulfid“) $C_{15}H_{21}NS = \begin{array}{c} H_3C \cdot C(S \cdot C_6H_5) : CH \\ | \\ (CH_3)_2C - NH - C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus Triacetonamin und Phenylmercaptan in alkoh. Salzsäure (PAULY, B. 31, 3150). — Öl. Fast unlöslich in Wasser. — Hydrat $C_{15}H_{21}NS + H_2O$. Prismen (aus Äther). Zerfällt bei 50° in Wasser und die wasserfreie Base. — $C_{15}H_{21}NS + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: $187-188^\circ$. Leicht löslich in heißem Wasser.

3. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$.

1. Nortropen-(2)-ol-(3) $C_7H_{11}ON$, Formel I.

Tropen-(2)-ol-(3) $C_8H_{13}ON$, Formel II, ist desmotrop mit Tropanon-(3) (Tropinon), Formel III, Syst. No. 3180.



3-Benzoyloxy-tropen-(2)-hydroxymethylat $C_{15}H_{21}O_3N = (HO)(CH_2)_2NC_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{15}H_{21}O_3N \cdot I$. B. Durch Benzoylierung von Tropinon-jodmethylat nach SCHOTTEN-BAUMANN (RABE, SCHNEIDER, B. 41, 877). Blättchen (aus Alkohol). F: $263-265^\circ$.

2. 5-Oxy-5-methyl-4.5-dihydro-[cyclopenteno-1'2':2.3-pyrrol]¹⁾

$C_8H_{13}ON = H_3C \begin{array}{c} CH_2 \cdot C \cdot CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad C : NH \\ \quad \quad | \\ \quad \quad CH_3 \end{array} \begin{array}{c} OH \\ | \\ C : CH_3 \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. Bd. VII, S. 62.

3. 5-Methyl-4-[α -oxy-äthyl]-2.3.4.5-tetrahydro-[bornyleno-3'2':2.3-pyrrol]¹⁾, „2-Methyl-3-oxäthyl-camphanpyrrolidin“ $C_{14}H_{27}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Entsteht in 2 diastereoisomeren Formen bei der Reduktion von „2-Methyl-3-acetyl-camphenpyrrolin“ (Syst. No. 3182) mit Natrium-

amalgam in schwach salzsaurer Lösung bei 0° (DUDEN, TAFEL, A. 313, 43). Die höherschmelzende Form entsteht als Hauptprodukt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol (D., T.).

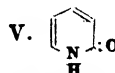
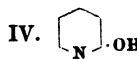
a) Niedrigerschmelzende Form. Säulen (aus Ligroin). F: $130-131^\circ$ (D., T.). In Äther und den meisten organischen Mitteln leicht, in heißem Wasser schwer löslich. Reagiert stark alkalisch. — Wird von Fehlingscher Lösung nicht, von Permanganat langsam, von heißer Chromsäuremischung schnell oxydiert. — Chloroplatinat. Tafeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei $183-185^\circ$. — Pikrat. Stäbchen (aus Wasser). F: $220-221^\circ$ (Zers.).

b) Höherschmelzende Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 222° (D., T.). Ist in Äther, Ligroin und Wasser schwer löslich. Verhält sich chemisch wie die niedrigerschmelzende Form. — Chloroplatinat. Körnige Krystalle. Zersetzt sich bei $129-130^\circ$. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187° .

4. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

1. Oxy-Verbindungen C_6H_5ON .

1. **2-Oxy-pyridin** bzw. **2-Oxo-1.2-dihydro-pyridin**, **Pyridon-(2)**, α -**Pyridon** C_6H_5ON , Formel IV bzw. V. B. Beim Erhitzen von 2-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3) über den Schmelzpunkt (WEIDEL, STRACHE, M. 7, 297). Aus 6-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (v. PECHMANN,




¹⁾ Zur Stellsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

WELSH, B. 17, 2391; v. P., BALTZER, B. 24, 3145), beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° oder bei der Destillation ihres Silbersalzes (v. P., W.). Bei der Destillation des sauren Silbersalzes der 6-Oxy-pyridin-dicarbonensäure-(2.3) (KOENIGS, KÖRNER, B. 16, 2160; KOEN., GEIGY, B. 17, 590; FEER, KOEN., B. 19, 2433) oder des neutralen Silbersalzes der 6-Oxy-pyridin-dicarbonensäure-(2.5) (WEI., ST., M. 7, 298). Durch Diazotieren von 2-Amino-pyridin in schwefelsaurer Lösung (CAMPS, Ar. 240, 350). — Nadeln (aus Benzol). F: 106—107° (KOEN., G.), 107° (WEI., ST.; v. P., B.). Kp: 280—281° (v. P., B.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in Äther und Benzol, schwer in Ligroin (KOEN., KÖR.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol, alkoh. Salzsäure und in Natriumäthylat-Lösung: BAKER, BALY, Soc. 91, 1128. Die wäßr. Lösung reagiert neutral (v. P., B.). — Liefert beim Behandeln mit überschüssigem Bromwasser 3.5-Dibrom-2-oxy-pyridin (S. 45) (KOEN., G.; F., KOEN.). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130° 2-Chlor-pyridin (v. P., B., B. 24, 3150). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° oder mit Äthyljodid auf 180° N-Methyl- bzw. N-Äthyl- α -pyridon (Syst. No. 3181); beim Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther bei Zimmertemperatur erhält man 2-Methoxy-pyridin neben N-Methyl- α -pyridon; bei entsprechender Umsetzung des Silbersalzes mit Äthyljodid entsteht 2-Äthoxy-pyridin (v. P., B., B. 24, 3147). Bei der Einw. von Diazomethan auf α -Pyridon in Äther + Methanol erhält man ausschließlich 2-Methoxy-pyridin (v. P., B. 28, 1625). — α -Pyridon gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine rote Färbung (KOEN., G.; v. P., B.). — Natriumsalz. Krystalle (aus Alkohol) (v. P., B.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther (KOEN., G.). Spaltet beim Schmelzen Chlorwasserstoff ab (v. P., B.). — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 191—192° (v. P., B.).

α -Pyridon-Derivate, die sich nur von der Oxoform (Formel V auf S. 43) ableiten lassen, wie z. B. N-Alkyl- α -pyridone, s. Syst. No. 3181.

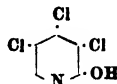
2-Methoxy-pyridin $C_6H_7ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Entsteht neben N-Methyl- α -pyridon beim Behandeln des Silbersalzes des 2-Oxy-pyridins mit Methyljodid in Äther (v. PECHMANN, BALTZER, B. 24, 3149). Aus 2-Oxy-pyridin durch Einw. von Diazomethan in Äther + Methanol (v. P., B. 28, 1625). — Farblose Flüssigkeit. Riecht intensiv pyridinartig; flüchtig mit Wasserdampf (v. P.). — Zur Umlagerung in N-Methyl- α -pyridon beim Erhitzen auf 290° vgl. H. MEYER, M. 28, 61. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Krystallpulver. F: 199—200° (v. P., B.).

2-Äthoxy-pyridin $C_8H_9ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Silbersalz des 2-Oxy-pyridins beim Schütteln mit Äthyljodid in Äther (v. PECHMANN, BALTZER, B. 24, 3148). — Stark nach Pyridin riechendes Öl. Kp: 155—156°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit Natriumamalgam und verd. Alkohol entweicht Ammoniak. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. F: 141—142°.

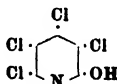
3.5-Dichlor-2-oxy-pyridin (3.5-Dichlor-pyridon-(2)) $C_5H_3ONCl_2$, . s. nebenstehende Formel. B. Bei 4-stdg. Erhitzen von 3.5-Dichlor-2-äthoxy-pyridin mit verd. Salzsäure auf 150° (KOENIGS, GEIGY, B. 17, 1835). Man behandelt 3.5-Dichlor-2-amino-pyridin mit Nitrosylschwefelsäure auf dem Wasserbad, versetzt das Reaktionsgemisch mit Wasser und erhitzt kurze Zeit zum Sieden (SELL, Soc. 93, 2003). — Nadeln (aus Wasser). F: 178—179° (S.), 178° (K., G.). Leicht löslich in heißem Wasser, Ammoniak, Alkaliläugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Säuren (K., G.). — Gibt mit Ferrichlorid keine Färbung (K., G.).

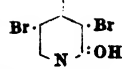
3.5-Dichlor-2-äthoxy-pyridin $C_7H_5ONCl_2 = NC_5H_3Cl_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Bei 24-stdg. Kochen von 2.3.5-Trichlor-pyridin mit 3 Mol Natriumäthylat-Lösung (KOENIGS, GEIGY, B. 17, 1834). — Krystalle. F: 31°. Mit Wasserdampf flüchtig.

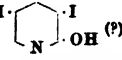
3.4.5-Trichlor-2-oxy-pyridin (3.4.5-Trichlor-pyridon-(2)) $C_5H_2ONCl_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.4.5-Trichlor-2-amino-pyridin und Kaliumnitrit in heißer 80%iger Schwefelsäure (SELL, DOOTSON, Soc. 77, 773). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Durch Einw. von Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid entsteht 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin. — Ammoniumsalz. Platten (aus Wasser). Verliert an der Luft Ammoniak.





3.4.5.6-Tetrachlor-2-oxy-pyridin (3.4.5.6-Tetrachlor-pyridon-(2)) C_5HONCl_4 , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SELL, DOOTSON, Soc. 77, 234. — B. Man erwärmt 3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-pyridin mit Nitrosylschwefelsäure und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, versetzt das Reaktionsgemisch mit Wasser und erwärmt wiederum auf dem Wasserbad (S., D., Soc. 73, 781). — Nadeln (aus Benzol). F: 220—221°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Schwer löslich in konz. Salzsäure, leicht in konz. Schwefelsäure, warmen Alkaliläugen und warmen Alkalicarbonat-Lösungen. — Gibt beim Kochen mit Ferrichlorid-Lösung eine rote Färbung.



3.5-Dibrom-2-oxy-pyridin (3.5-Dibrom-pyridon-(2)) $C_5H_4ONBr_2$,  s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Beim Behandeln von 2-Oxy-pyridin mit überschüssigem Bromwasser (KÖNIGS, GEIGY, *B.* 17, 591; FEER, KÖNIGS, *B.* 19, 2433). — Nadeln (aus Wasser). *F.* 206—207°; zersetzt sich bei höherem Erhitzen (K., G.). Leicht löslich in Soda-Lösung (K., G.).

3.5-Dijod-2-oxy-pyridin (3.5-Dijod-pyridon-(2)) (P) $C_5H_4ONI_2$, s. I.  nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Chinolinsäure mit ca. 2 Mol Natronlauge, Kaliumjodid und Jod auf 180—200° (PFEIFFER, *B.* 20, 1352). — Hellbraune Nadelchen (aus Eisessig). Sublimiert in fast farblosen Nadelchen. *F.* ca. 257° bis 259°. Löslich in siedendem Amylalkohol, fast unlöslich in Chloroform, Alkohol und Äther; sehr schwer löslich in siedendem Wasser mit saurer Reaktion; leicht löslich in warmem Ammoniak und warmen verdünnten Alkalien; löslich in konz. Schwefelsäure bei 50°. — $NaC_5H_4ONI_2 + 3H_2O$. Fast farblose Schuppen (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser unter geringer Zersetzung, unlöslich in kalter konzentrierter Natronlauge.

2-Mercapto-pyridin, α -Pyridylmercaptan bzw. Thio-pyridon-(2), Thio- α -pyridon C_5H_4NS , Formel I bzw. II. *B.* I.  II.  Durch 5-stdg. Erhitzen von 2-Chlor-pyridin mit der 10-fachen Menge 20%iger alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung auf 130—140° (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* 33, 1558). — Gelbe Prismen (aus Benzol). *F.* 125°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und heißem Wasser, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln und in verd. Mineralsäuren sind gelb, die Lösungen in konz. Mineralsäuren und in verd. Alkalien sind farblos. — Liefert mit Cupriacetat in essigsaurer Lösung das Cuprosalz und Pyridin-sulfonsäure-(2). — CuC_5H_4NS . Rot-gelber Niederschlag.

2-Methylmercapto-pyridin, Methyl- α -pyridyl-sulfid $C_6H_7NS = NC_5H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2-Mercapto-pyridin mit 1 Mol Methyljodid in Alkohol und Zersetzen des entstandenen Hydrojodids mit Alkali (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* 33, 1558). Durch Destillation des Jodmethylats des 2-Methylmercapto-pyridins (MICHAELIS, HÖLKEN, *A.* 331, 251). — *Kp.* 197° (MA., KL., TR.). — Liefert mit Kaliumpermanganat in sehr verd. Essigsäure Methyl- α -pyridyl-sulfon (MA., KL., TR.). — $C_6H_7NS + HI$. Krystalle. *F.* 155—157° (MA., KL., TR.). — $2C_6H_7NS + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. *F.* 185° bis 187° (MA., KL., TR.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_6H_7NS + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle. *F.* 155° (MA., KL., TR.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

Methyl- α -pyridyl-sulfon $C_6H_7O_2NS = NC_5H_4 \cdot SO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Methylmercapto-pyridin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr verd. Essigsäure (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* 33, 1558). Aus S- α -Pyridyl-thioglykolsäure (s. u.) beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat und nachfolgenden Eindampfen des Reaktionsgemisches (M., KL., TR.). — Unangenehm riechendes, dickflüssiges Öl. *Kp.* ca. 325° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Wasser. — $2C_6H_7O_2NS + HgCl_2$. Krystalle. *F.* 125°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

S- α -Pyridyl-thioglykolsäure $C_6H_7O_2NS = NC_5H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erwärmen von 2-Mercapto-pyridin mit Chloressigsäure in Wasser oder Chloroform (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* 33, 1559). — Gelbliche Krystalle: *F.* 127°. Löslich in heißem Wasser. — Beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat-Lösung und nachfolgenden Eindampfen des Reaktionsgemisches entsteht Methyl- α -pyridyl-sulfon. — $C_6H_7O_2NS + HCl$. Gelbliche Krystalle. Färbt sich beim Erhitzen dunkelgrün, gibt Chlorwasserstoff ab und schmilzt bei 166—167°.

Di- α -pyridyl-disulfid $C_{10}H_8N_2S_2 = NC_5H_4 \cdot S \cdot S \cdot C_5H_4N$. *B.* Durch Oxydation von α -Pyridylmercaptan mit Jod in Alkalilauge (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* 33, 1559). — Nadeln (aus Ligroin). *F.* 57—58°. Sehr schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst sehr leicht löslich. — $2C_{10}H_8N_2S_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellrotgelber, krystallinischer Niederschlag. *F.* 150°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_8N_2S_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. *F.* 119°.

2-Methylmercapto-pyridin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-methylmercapto-pyridiniumhydroxyd $C_7H_9ONS = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus äquimolekularen Mengen N-Methyl-thio- α -pyridon und Methyljodid in Alkohol (O. FISCHER, *B.* 35, 3677; MICHAELIS, HÖLKEN, *A.* 331, 250). — Das Jodid liefert beim Destillieren 2-Methylmercapto-pyridin (M., H.). Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht Methylmercaptan (O. F.). — Chlorid $C_7H_9SN \cdot Cl$. Farblose Krystalle. *F.* 97° (M., H.). Sehr leicht löslich. —

¹⁾ Konstitution nach TSCHITSCHIBABIN, TJASCHLOWA, *Ж.* 50, 492; *C.* 1923 III, 1021.

Jodid $C_7H_5SN \cdot I$. Nadeln. F: 155–156° (M., H.), 156° (O. F.). Färbt sich beim Aufbewahren gelb (M., H.). — $2C_7H_5SN \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 212° (Zers.) (M., H.).

2-Methylselen-pyridin, Methyl- α -pyridyl-selenid $C_6H_5NSe = NC_5H_4 \cdot Se \cdot CH_3$. B. Man destilliert das Jodmethylat des 2-Methylselen-pyridins bei gewöhnlichem Druck (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 253). — Farblose, leicht gelb werdende Flüssigkeit. Kp: 212°. Besitzt einen sehr unangenehmen mercaptanähnlichen Geruch.

Hydroxymethylat, 1-Methyl-2-methylselen-pyridiniumhydroxyd $C_7H_5ONSe = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot Se \cdot CH_3$. B. Das Jodid entsteht aus N-Methyl-seleno- α -pyridon (Syst. No. 3181) und Methyljodid (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 252). — Das Jodid liefert bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck 2-Methylselen-pyridin. — Chlorid $C_7H_5SeN \cdot Cl$. Nadeln. F: 86°. — Jodid $C_7H_5SeN \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 186°. Färbt sich leicht an der Luft. — $2C_7H_5SeN \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbbraune Prismen. F: 201°.

2. 3-Oxy-pyridin C_5H_5ON , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3-Äthoxy-pyridin mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 110–120° (WEIDEL, BLAU, M. 6, 664). Beim Destillieren von 3-Oxy-pyridin-carbonsäure-(4) (KIRPAL, M. 23, 936). Durch Alkalischmelze von Pyridin-sulfonsäure-(3) (O. FISCHER, RENOUE, B. 17, 763, 1896); am besten erhitzt man 1 Tl. Ammoniumsalz der Pyridin-sulfonsäure-(3) mit 4 Tln. Kaliumhydroxyd 1–2 Stdn. auf 170–180° (W., MURMANN, M. 16, 753). Durch Diazotieren von 3-Amino-pyridin in schwefelsaurer Lösung (POLLAK, M. 16, 58). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol). F: 124,5° (KOENIGS, GEIGY, B. 17, 1837; F., R., B. 17, 1896), 125° (W., BL.), 126° (KL.), 126,5° (P.), 129° (W., MURMANN, M. 16, 754). Destilliert und sublimiert unzerlegt; leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., R., B. 17, 764); schwer löslich in Benzol (KOM., G.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in neutraler und salzsaurer Lösung und in Natriumäthylat-Lösung: BAKER, BALY, Soc. 91, 1126. — Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht viel Oxalsäure (W., M., M. 16, 754). Liefert beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser bei höchstens 310° 2,5-Dioxy-pyridin (KUDERNATSON, M. 16, 613). Gibt beim Destillieren mit Zinkstaub Pyridin (F., R., B. 17, 764). Beim Behandeln mit überschüssigem Bromwasser entsteht x,x-Dibrom-3-oxy-pyridin (S. 47) (F., R., B. 17, 764, 1896). Das Kaliumsalz liefert beim Erwärmen mit Äthylbromid und Alkohol 3-Äthoxy-pyridin (F., R., B. 17, 1897). 3-Oxy-pyridin gibt mit Diazomethan in Äther 3-Methoxy-pyridin (H. MEYER, M. 26, 1312). Liefert beim Kochen mit Chloressigsäure und Alkohol die Verbindung $C_5H_5O_2N \cdot Cl$ (S. 47) (KIRPAL, M. 29, 475). Durch Einw. von Anilin und Bromcyan entsteht bromwasserstoffsäures 5-Phenylimino-1-anilino-pentadien-(1,3)-ol-(4) (Bd. XII, S. 211) (ZINKE, MÜHLHAUSEN, B. 38, 3827). — Liefert mit Ferriehlorid-Lösung eine rote Färbung (F., R., B. 17, 764; W., BL.). — Hydrochlorid. Krystalliner Niederschlag. Sehr leicht löslich (F., R., B. 17, 764). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., R., B. 17, 1896). — Pikrat. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol (F., R., B. 17, 1896). — Oxalat. Gelbliche Nadeln. F: 175° (F., R., B. 17, 1896). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3-Methoxy-pyridin $C_6H_7ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 3-Oxy-pyridin und Diazomethan in Äther (H. MEYER, M. 26, 1312). — Pyridinähnlich riechendes, gelbliches Öl; färbt sich an der Luft rasch dunkler. Mischbar mit Wasser. — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 110°. — Chloroplatinat. Gelbrote Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 182°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3-Äthoxy-pyridin $C_7H_9ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen des Kaliumsalzes des 3-Oxy-pyridins mit Äthylbromid und Alkohol (O. FISCHER, RENOUE, B. 17, 1897). Aus 3-Brom-pyridin beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 160° im Rohr (WEIDEL, BLAU, M. 6, 664). — Siedet unterhalb 200° (W., BL.). Löslich in Äther; flüchtig mit Wasserdampf (F., R.). — Färbt sich an der Luft rasch gelb (F., R.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 110–120° entsteht 3-Oxy-pyridin (W., BL.). — $2C_7H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. F: 192° (F., R.).

3-Acetoxy-pyridin $C_7H_7O_2N = NC_5H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 3-Oxy-pyridin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, RENOUE, B. 17, 1897). — Kp: 210° (unkorr.); leicht löslich in Äther, Wasser und Säuren (F., R.). — Durch Einw. von stickoxydhaltiger Salpetersäure auf die Lösung in Acetanhydrid und nachfolgende Verseifung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge erhält man zwei x-Nitro-3-oxy-pyridine (S. 48) und ein x,x-Dinitro-3-oxy-pyridin (S. 48) (WEIDEL, MURMANN, M. 16, 754). — Oxalat. Nadeln (aus Alkohol) (F., R.).

3-Oxy-pyridin-hydroxymethylat, 1-Methyl-3-oxy-pyridiniumhydroxyd $C_6H_5O_2N = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 3-Oxy-pyridin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (O. FISCHER, RENOUE, B. 17, 1896). —



Chlorid. Farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther). — Jodid $C_6H_5ON \cdot I$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_6H_5ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Alkohol.

3-Oxy-pyridin-hydroxyphenylat, 1-Phenyl-3-oxy-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(C_6H_5)NC_5H_4 \cdot OH$. B. Das Chlorid entsteht beim Kochen von salzsaurem 5-Phenylimino-1-anilino-pentadien-(1.3)-ol-(4) (Bd. XII, S. 211) mit Alkohol oder 50%iger Essigsäure (ZINCKE, MÜHLHAUSEN, B. 38, 3828) oder mit alkoh. Salzsäure (DIECKMANN, BECK, B. 38, 4124). Das Bromid erhält man beim Erhitzen von bromwasserstoffsäurem 5-Phenylimino-1-anilino-pentadien-(1.3)-ol-(4) mit Nitrobenzol auf 150° (KÖNIG, J. pr. [2] 72, 560). — Chlorid $C_{11}H_{11}ON \cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 210° (Zers.) (D., B.), 210° bis 212° (Z., M.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther, Aceton und Benzin (Z., M.). — Bromid $C_{11}H_{11}ON \cdot Br$. Nadeln (aus Methanol + Aceton + Petroläther); F: 175°; sehr leicht löslich (Z., M.). Nadeln mit 1 H₂O (aus Alkohol + Äther); F: 129° (K.). — $2C_{11}H_{11}ON \cdot Cl + PtCl_4 + aq$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 204–206° (Zers.) (Z., M.), 199° (Zers.) (D., B.). — Pikrat $C_{11}H_{11}ON \cdot O \cdot C_6H_3O_2N_3$. Gelbe Nadelchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 218–221° (Zers.) (D., B.), 219° (K.).

1-[4-Chlor-phenyl]-3-oxy-pyridiniumhydroxyd $C_{11}H_9O_2NCl = (HO)(C_6H_4Cl)NC_5H_4 \cdot OH$. B. Das Chlorid entsteht beim Kochen von salzsaurem 5-[4-Chlor-phenylimino]-1-[4-chlor-anilino]-pentadien-(1.3)-ol-(4) (Bd. XII, S. 611) mit alkoh. Salzsäure (DIECKMANN, BECK, B. 38, 4125). — $C_{11}H_9ONCl \cdot Cl$. Nadeln (aus Wasser). F: 221° (Zers.). — $2C_{11}H_9ONCl \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 217° (Zers.).

1-p-Tolyl-3-oxy-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{13}O_2N = (HO)(CH_3 \cdot C_6H_4)NC_5H_4 \cdot OH$. B. Das Chlorid entsteht beim Kochen von salzsaurem 1.5-Bis-p-tolylimino-pentan-2-on-(2) (Bd. XII, S. 914) mit Eisessig (ZINCKE, MÜHLHAUSEN, B. 38, 3829). — Chlorid $C_{13}H_{13}ON \cdot Cl$. Spieße oder Nadelchen (aus sehr verd. Salzsäure). F: 210–212°. — $2C_{13}H_{13}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe, wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 216° (Zers.).

1-[4-Äthoxy-phenyl]-3-oxy-pyridiniumhydroxyd $C_{13}H_{15}O_2N = (HO)(C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5)NC_5H_4 \cdot OH$. B. Das Bromid entsteht beim Erhitzen von bromwasserstoffsäurem 5-[4-Äthoxy-phenylimino]-1-p-phenetidin-pentadien-(1.3)-ol-(4) (Bd. XIII, S. 457) in Nitrobenzol (KÖNIG, J. pr. [2] 72, 562). — Bromid $C_{13}H_{15}O_2N \cdot Br + H_2O$. Blättchen. F: 167° bis 168°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Pikrat. Hellgelbe Nadelchen. F: 207°.

1-Carboxymethyl-3-oxy-pyridiniumhydroxyd, Ammoniumbase des 3-Oxy-pyridin-betains $C_7H_9O_4N = (HO)(HO_2C \cdot CH_2)NC_5H_4 \cdot OH$.

Anhydrid, 3-Oxy-pyridin-betain $C_7H_7O_4N = \bar{O} \cdot CO \cdot CH_2^+ \cdot NC_5H_4 \cdot OH$. B. Aus der Verbindung $C_{14}H_{15}O_6N_2Cl$ (s. u.) beim Schütteln mit Silberoxyd oder beim Behandeln mit der berechneten Menge Alkalilauge (KIRPAL, M. 29, 477). Das Hydrochlorid entsteht beim Eindampfen der Verbindung $C_{14}H_{15}O_6N_2Cl$ mit konz. Salzsäure (K.). — Platten mit 1 H₂O (aus verd. Alkohol). F: 182° (Zers.). — $AgC_7H_7O_4N + 1,5 H_2O$. Nadeln. Gibt mit Methyljodid 3-Methoxy-pyridin-betain. — $C_7H_7O_4N + HCl$. Geht beim Erwärmen mit Alkohol in die Verbindung $C_{14}H_{15}O_6N_2Cl$ über.

Verbindung $C_{14}H_{15}O_6N_2Cl = HO \cdot C_6H_4N < \begin{smallmatrix} Cl \\ CH_2 - CO - O \end{smallmatrix} > NC_5H_4 \cdot OH$. B. Beim Kochen von 3-Oxy-pyridin mit der doppelten Menge Chloressigsäure in Alkohol (KIRPAL, M. 29, 475). Beim Erwärmen von salzsaurem 3-Oxy-pyridin-betain mit Alkohol (K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185° (Zers.). — Überführung in 3-Oxy-pyridin-betain s. bei diesem.

1-[Carbomethoxy-methyl]-3-oxy-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{11}O_4N = (HO)(CH_3 \cdot O \cdot C \cdot CH_2)NC_5H_4 \cdot OH$. B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von 3-Oxy-pyridin mit überschüssigem Chloressigsäuremethylester auf dem Wasserbad (KIRPAL, M. 29, 481). — Chlorid $C_8H_{11}O_4N \cdot Cl$. Tafeln. F: 155° (Zers.). Unlöslich in Äther, sonst sehr leicht löslich. — $2C_8H_{11}O_4N \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Tafelchen (aus Wasser). F: 205°.

1-Carboxymethyl-3-methoxy-pyridiniumhydroxyd, Ammoniumbase des 3-Methoxy-pyridin-betains $C_8H_{11}O_4N = (HO)(HO_2C \cdot CH_2)NC_5H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

Anhydrid, 3-Methoxy-pyridin-betain $C_8H_9O_4N = \bar{O} \cdot CO \cdot CH_2^+ \cdot NC_5H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Man schüttelt das Silbersalz des 3-Oxy-pyridin-betains mit Methyljodid und Methanol (KIRPAL, M. 29, 478). — Nadeln (aus Methanol + Äther). F: 160° (Zers.). — Verhalten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: K., B. 41, 820; M. 29, 480.

x.x-Dibrom-3-oxy-pyridin $C_5H_3ONBr_2$. B. Das Hydrobromid entsteht beim Versetzen einer stark verdünnten wäßrigen Lösung von 3-Oxy-pyridin mit überschüssigem Bromwasser (O. FISCHER, RENOUEF, B. 17, 764, 1898). — Nadeln (aus Alkohol + Benzol).

Zersetzt sich etwas oberhalb 200°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Benzol. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine violette Färbung. — $C_5H_4ONBr_3 + HBr$. Nadeln. F: 58°. Schwer löslich in Wasser. — Sulfat. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Chloroplatinat. Blättchen. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. — Oxalat. Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol.

x-Nitro-3-oxy-pyridin vom Schmelzpunkt 295—298° $C_5H_4O_2N_2 = NC_5H_3(NO_2)_2 \cdot OH$. B. Man behandelt 3-Acetoxy-pyridin in Acetanhydrid mit stickoxydhaltiger Salpetersäure und verseift das Reaktionsprodukt mit Natronlauge; man erhält neben dem als Hauptprodukt entstehenden x.x-Dinitro-3-oxy-pyridin geringere Mengen x-Nitro-3-oxy-pyridin vom Schmelzpunkt 295—298° und x-Nitro-3-oxy-pyridin vom Schmelzpunkt 210—211°; das Gemisch wird mit Wasser behandelt, wobei die Verbindung vom Schmelzpunkt 295—298° ungelöst bleibt, und aus der wäßr. Lösung die Dinitroverbindung mit Äther ausgezogen (WEIDEL, MURMANN, M. 16, 754). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 295—298° (unkorr.; Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Löst sich in Alkalien mit blutroter Farbe.

x-Nitro-3-oxy-pyridin vom Schmelzpunkt 210—211° $C_5H_4O_2N_2 = NC_5H_3(NO_2)_2 \cdot OH$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Täfelchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 210° bis 211° (unkorr.) (W., M., M. 16, 757). Schwer löslich in Äther und Benzol. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

x.x-Dinitro-3-oxy-pyridin $C_5H_4O_2N_2 = NC_5H_3(NO_2)_2 \cdot OH$. B. s. o. bei x-Nitro-3-oxy-pyridin vom Schmelzpunkt 295—298°. — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 133° (unkorr.) (W., M., M. 16, 755). Löslich in Benzol, Alkohol und warmem Wasser. Löslich in Alkalien mit rötlichgelber Farbe. — $NaC_5H_3O_2N_2$. Gelbe Blättchen. Explodiert beim Erhitzen.

3. 4-Oxy-pyridin bzw. **4-Oxo-1,4-dihydro-pyridin**, **Pyridon-(4)**, **γ-Pyridon** C_5H_5ON , Formel I bzw. II. B. Aus γ-Pyron beim Abdampfen mit Ammoniak (HATTINGER, LIEBEN, M. 5, 363) oder beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120—140° (PERATONER, STRAZZERI, G. 21 I, 310). Entsteht neben anderen Produkten beim Destillieren von feuchtem 4-Chlor-pyridin (H., LIE., M. 6, 316). Aus 4-Oxy-pyridin-carbonsäure-(2) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (OST, J. pr. [2] 29, 65). Aus 4-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf 260° (KIRPAL, M. 23, 247). Aus 4-Oxy-pyridin-dicarbon-säure-(2,6) beim Erhitzen auf 230—250° (LIE., H., M. 4, 339; B. 16, 1261; LEBCH, M. 5, 402; H., LIE., M. 6, 300; vgl. ARNDT, KALISCHER, B. 63 [1930], 589), beim Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 190° (LIE., H., M. 4, 275; B. 16, 1261; H., LIE., M. 6, 300) oder beim Erhitzen des Bleisalzes der 4-Oxy-pyridin-dicarbon-säure-(2,6) auf 280—300° (LIE.). Durch Erhitzen von 4-Oxy-pyridin-dicarbon-säure-(3,5) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 210—215° (ERBERA, B. 31, 1692). Beim Diazotieren von 4-Amino-pyridin in verd. Schwefel-säure und nachfolgendem Kochen des Reaktionsgemischs (CAMPS, Ar. 240, 363). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol); Tafeln mit ca. 1 H₂O (aus Wasser). Monoklin prismatisch (v. ZEPHAROVICH, M. 6, 301; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 669). Schmilzt wasserhaltig bei 66—67° (H., LIE., M. 6, 302), 67—68° (C.), wasserfrei bei 148° (O.; C.), 148,5° (korr.) (H., LIE.). Kp: oberhalb 350° (geringe Zers.) (H., LIE.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Chloroform, fast unlöslich in Äther und Benzol (LIE.; H., LIE.); löst sich in ca. 1 Tl. Wasser bei 15° (LIE.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in neutraler oder salzsaurer Lösung und in Natrium-äthylat-Lösung: BAKER, BALY, Soc. 91, 1128. Reagiert in sehr konzentrierter wäßriger Lösung schwach alkalisch (H., LIE., M. 6, 302). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Pyridin (LIE., H., B. 16, 1261; M. 4, 439; H., LIE., M. 6, 305). Gibt beim Behandeln mit überschüssigem Bromwasser 3,5-Dibrom-4-oxy-pyridin (H., LIE., M. 6, 306, 312). Verhalten gegen Jod-Kaliumjodid-Lösung: H., LIE., M. 6, 302. 4-Oxy-pyridin liefert beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid im Rohr auf 160° 4-Chlor-pyridin (H., LIE., M. 6, 315; B. 18, 930). Gibt beim Behandeln mit Methyljodid und Kalilauge oder beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol auf 100°, nachfolgenden Umsetzen mit feuchtem Silberoxyd und Destillieren im Vakuum N-Methyl-γ-pyridon (Syst. No. 3181) (H., LIE., M. 6, 307, 308). Liefert mit Diazomethan in Äther vorwiegend N-Methyl-γ-pyridon neben etwas geringeren Mengen 4-Methoxy-pyridin (PERATONER, AZZARELLO, R. A. L. [5] 15 I, 141; H. MEYER, M. 26, 1314), mit Diazoäthan als Hauptprodukt 4-Äthoxy-pyridin neben wenig N-Äthyl-γ-pyridon (P., A.). — Gibt mit Ferrichlorid eine gelbe Färbung (H., LIE., M. 6, 303; O.). — $2C_5H_5ON + HCl + H_2O$. F: 110°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (PETRENKO-KRITSCHENKO, STAMOGLU, JK. 34, 709; C. 1903 I, 167). — $C_5H_5ON + HCl$ (LIE., M. 5, 406). — $2C_5H_5ON + HBr + H_2O$. F: 112° (P.-K., Str.). — $2C_5H_5ON + HI + H_2O$. F: 140° (P.-K., Str.). — $C_5H_5ON + HNO_3 + AgNO_3$. Tafeln. Schmilzt beim Erhitzen und explodiert dann (LIE.). Die wäßr. Lösung scheidet beim Kochen Silber ab. — $C_5H_5ON + HgCl_2$ (?). Krystalliner Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (LIE.). — $C_5H_5ON + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser) (LIE.). — $2C_5H_5ON + HCl + PtCl_4 + 0,5H_2O$. Hellgelb (H., LIE., M. 6, 304). Schwerer löslich in

Wasser als das nachfolgende Salz. — $2C_5H_5ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelbe Säulen (L.E.). Monoklin prismatisch (v. ZEPHAROVICH, *M.* 6, 303; vgl. a. Groth, *Ch. Kr.* 5, 670). F: ca. 200° (Zers.) (H., LIE.). Sehr leicht löslich in Wasser (L.E.; H., LIE.). Liefert beim Kochen mit Wasser das vorangehende Salz (H., LIE.).

γ -Pyridon-Derivate, die sich nur von der Oxoform (Formel II auf S. 48) ableiten lassen, wie z. B. N-Alkyl- γ -pyridone und N-Aryl- γ -pyridone, s. Syst. No. 3181.

4-Methoxy-pyridin $C_6H_5ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln von 4-Chlorpyridin mit Natriummethylat-Lösung bei 100° (HATTINGER, LIEBEN, *M.* 6, 320; *B.* 18, 930). Neben größeren Mengen N-Methyl- γ -pyridon beim Behandeln von 4-Oxy-pyridin mit Diazo-methan in Äther (H. MEYER, *M.* 26, 1314; PERATONER, AZZARELLO, *R. A. L.* [5] 15 I, 141). — Nach Pyridin riechende Flüssigkeit. K_{783} : $190,5$ — 191° (korrt.); flüchtig mit Wasserdampf; unbegrenzt mischbar mit Wasser; reagiert stark alkalisch (H., L., *M.* 6, 321). — Lagert sich beim Erhitzen auf 220° in N-Methyl- γ -pyridon um (H., L.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,8) entstehen 4-Oxy-pyridin und Methyljodid (H., L.). — $C_6H_5ON + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 191° (M.). — $2C_6H_5ON + 2HCl + PtCl_4$. Viel schwerer löslich in Wasser als das Chloroplatinat des N-Methyl- γ -pyridons (H., L.).

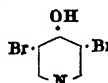
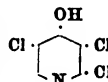
4-Äthoxy-pyridin $C_7H_5ON = NC_5H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Entsteht beim Behandeln von 4-Oxy-pyridin mit Diazoäthan in Äther als Hauptprodukt neben geringen Mengen N-Äthyl- γ -pyridon (PERATONER, AZZARELLO, *R. A. L.* [5] 15 I, 142). — Nach Pyridin riechende Flüssigkeit. Kp_{18} : 96° . Mischbar mit Alkohol, aber nicht mit Wasser. — Verhalten gegen Bromwasser: P., A.

4-Oxy-pyridin-hydroxymethylat, 1-Methyl-4-oxy-pyridiniumhydroxyd $C_5H_5ON = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot OH$. Als Chlorid (Cl)(CH₃)NC₅H₄·OH kann das Hydrochlorid des N-Methyl- γ -pyridons (Syst. No. 3181) aufgefaßt werden.

4-Methoxy-pyridin-hydroxymethylat, 1-Methyl-4-methoxy-pyridiniumhydroxyd $C_6H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Das Jodid entsteht aus N-Methyl- γ -pyridon und Methyljodid bei 100° (HATTINGER, LIEBEN, *M.* 6, 312). — Das Jodid liefert mit Silberoxyd N-Methyl- γ -pyridon. Es geht beim Erhitzen für sich auf 150° oder beim Behandeln mit Kalilauge in N-Methyl- γ -pyridon über. — Jodid $C_6H_{10}ON \cdot I$. Krystalle. — $2C_6H_{10}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Gelblichrote Krystalle. Monoklin prismatisch (v. ZEPHAROVICH, *M.* 6, 313; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 679).

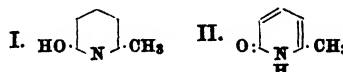
2.3.5-Trichlor-4-oxy-pyridin (2.3.5-Trichlor-pyridon-(4)) $C_5H_2ONCl_3$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin beim Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge (SELL, DOORSON, *Soc.* 83, 400). Durch Erwärmen von 2.3.4.5-Tetrachlor-pyridin mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (S., D.). Beim Erwärmen von 2.3.5-Trichlor-4-amino-pyridin mit Nitrosylschwefelsäure und Schwefelsäure auf dem Wasserbad (S., D.). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 216 — 217° (unkorr.).

3.5-Dibrom-4-oxy-pyridin (3.5-Dibrom-pyridon-(4)) $C_5H_2ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung von 3.5-Dibrom-pyridon (FEIST, BAUM, *B.* 38, 3563). Beim Erhitzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Piperidin mit überschüssigem Brom auf 200 — 220° (A. W. HOFMANN, *B.* 12, 985). Beim Schütteln von 4-Oxy-pyridin mit Bromwasser (OST, *J. pr.* [2] 39, 66; HATTINGER, LIEBEN, *M.* 6, 306, 312; vgl. LERCH, *M.* 5, 404). Aus 3.5-Dibrom-4-oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2.6) beim Erhitzen auf 200° (HAI., LIE., *M.* 6, 262, 307, 312). — Schuppen (aus Eisessig + Ligroin). Zersetzt sich gegen 300° (F., B.). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol und heißem Wasser; leicht löslich in Ammoniak und konz. Salzsäure, sehr leicht in Natronlauge (Ho.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub Pyridin (L.E.). Beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-4-oxy-pyridin oder seinem Silber-salz mit Methyljodid und methylalkoholischer Alkalilauge entsteht 1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(4) (Ho.; O.; HAI., LIE.). — $AgC_5H_2ONBr_2$. Sehr schwer löslich (Ho.). — $2C_5H_2ONBr_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (Ho.; HAI., LIE.). Wird durch Wasser sofort zersetzt (Ho.).



2. Oxy-Verbindungen C_6H_5ON .

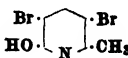
1. 6-Oxy-2-methyl-pyridin, α' -Oxy- α -picolin bzw. **6-Oxo-2-methyl-1.6-dihydro-pyridin, 2-Methyl-pyridon-(6)** C_6H_5ON , Formel I bzw. II (vgl. auch No. 2). B. Beim Erhitzen von 6-Oxy-2-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3.5) mit Salzsäure im Rohr auf 120 — 130° (ERRERA,



¹⁾ So formuliert auf Grund der Analogie mit den entsprechenden Lutidinderivaten, deren Konstitution von CONRAD, EPSTEIN, *B.* 23, 81 und MICHAELIS, HÖLKEN, *A.* 331, 258, 260 bewiesen wurde (Beilstein-Redaktion).

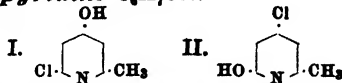
B. 33, 2971; *G.* 31 I, 174) bezw. 140—150° (SIMONSEN, *Soc.* 93, 1031). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 159° (E.; S.). Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit 4—5 Mol H_2O (E.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (E.). — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser 3,5-Dibrom-6-ox-2-methyl-pyridin (E.). — $C_6H_5ON + HCl$. Tafeln mit 1 H_2O (aus Chloroform + Alkohol). *F.*: 117—118° (S.). — Chloroplatinat. Krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser (E.).

3,5-Dibrom-6-ox-2-methyl-pyridin (3,5-Dibrom-2-methyl-pyridon-(6)) $C_6H_5ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-2-methyl-pyridin und Bromwasser (ERRERA, *B.* 33, 2972; *G.* 31 I, 175). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 238—239° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol.

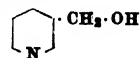


2. Derivat des 4(oder des 6)-Oxy-2-methyl-pyridins C_6H_5ON .

6(oder 4) - Chlor - 4(oder 6) - oxy - 2 - methyl-pyridin C_6H_5ONCl , Formel I oder II bezw. desmotrope Formen. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 4,6-Dichlor-2-methyl-pyridin beim Erhitzen von 4,6-Di-oxy-2-methyl-pyridin mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf 130° (COLLIE, MYERS, *Soc.* 61, 725). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Alkohol). *F.*: 173—175° (korr.).



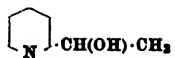
3. 3-Oxymethyl-pyridin, ω -Oxy- β -picolin, β -Pyridylcarbinol, β -Pyridylalkin C_6H_5ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 2-stdg. Kochen von 3-Brommethyl-pyridin-pikrat mit Wasser und Zerlegen des entstandenen 3-Oxymethyl-pyridin-pikrats mit Natronlauge (DEHNEL, *B.* 33, 3498). — $C_6H_5ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 136—137°. — $2C_6H_5ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Braunrote Tafeln (aus Wasser). *F.*: 193—195°. — Pikrat $C_6H_5ON + C_6H_5O_2N_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 128°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Aceton.



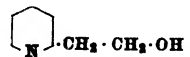
4. α -Oxymethyl-pyridin, α -Pyridylcarbinol $C_6H_5ON = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot OH$. Vgl. hierzu FORMÁNEK, *B.* 38, 944.

3. Oxy-Verbindungen C_7H_9ON .

1. 2-[α -Oxy-äthyl]-pyridin, Methyl- α -pyridyl-carbinol C_7H_9ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Methyl- α -pyridyl-keton 3 Tage mit wasserfreier Blausäure stehen, löst nach dem Verdunsten der Blausäure den Rückstand in konz. Salzsäure, sättigt mit Chlorwasserstoff und verdampft nach 3 Tagen zur Trockne (PINNER, *B.* 34, 4241). — Prismen (aus Alkohol) von unsicherem Schmelzpunkt. — Ist sehr leicht oxydierbar. Reduziert FEHLINGSche Lösung schon in der Kälte. — $C_7H_9ON + HCl$. *F.*: 205°. — $2C_7H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Prismen. *F.*: 218°.



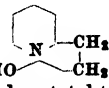
2. 2-[β -Oxy-äthyl]-pyridin, α -Picolyicarbinol, α -Picolyalkin C_7H_9ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Methyl-pyridin und Formaldehyd oder Paraformaldehyd in Wasser im Rohr auf 120—135° (LADENBURG, *B.* 22, 2584; 24, 1620; *A.* 301, 124; LÖFFLER, GROSSE, *B.* 40, 1325). Beim Kochen von β -[Pyridyl-(2)]-trimethylenoxyd (Syst. No. 4194) mit Salzsäure (D: 1,10) (LIPP, ZIRNGIBL, *B.* 39, 1053). — K_p : 114—116°; $K_{p,2}$: 118—121°; schwer flüchtig mit Wasserdampf (LA., *B.* 24, 1620; *A.* 301, 124). D: 1,1111; hygroskopisch; leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, schwer in Äther (LA., *A.* 301, 125). — Liefert bei der Oxydation Pyridin-carbonsäure-(2) (LA., *B.* 24, 1621; *A.* 301, 127). Gibt beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol 2-[β -Oxy-äthyl]-piperidin und 2-Äthyl-piperidin (LA., *B.* 22, 2585; 24, 1621; *A.* 301, 129; LIPP, *A.* 294, 158; *B.* 33, 3513). Zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck, beim Destillieren in Gegenwart geringer Mengen Kalilauge im Vakuum, beim Behandeln mit konz. Salzsäure oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—170° in 2-Vinyl-pyridin und Wasser (LA., *B.* 22, 2585; *A.* 301, 125, 128). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 180° 2-Vinyl-pyridin und (nicht näher beschriebenes) 2-[β -Chlor-äthyl]-pyridin, das bei weiterem Erhitzen in 1,2-Äthylen-pyridiniumchlorid (S. 51) übergeht (LÖ., GR., *B.* 40, 1326). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure bezw. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf ca. 125° 2-[β -Brom-äthyl]-pyridin bezw. 2-[β -Jod-äthyl]-pyridin (LÖ., *B.* 37, 161, 164); beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub erhält man 2-Äthyl-pyridin (KÖNIGS, HAPPE, *B.* 35, 1345). α -Picolyicarbinol reagiert mit Methyljodid sehr heftig unter Bildung von 1-Methyl-2-[β -oxy-äthyl]-pyridiniumjodid und 1-Methyl-2-vinyl-pyridiniumjodid (LA., *A.* 301, 126). Geht bei längerem Erhitzen mit überschüssiger 40%iger



Formaldehyd-Lösung auf 135–140° in ω,ω -Bis-oxymethyl- α -picolin und ω,ω,ω -Tris-oxymethyl- α -picolin über (L., RICHARD, B. 37, 739; L., Z., B. 39, 1046). — $C_7H_5ON + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln oder Blättchen. F: 204° (L., A. 301, 126). Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_7H_5ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Tafeln. F: 173° (Zers.) (K., H.), 175° (Zers.) (L., A. 301, 125). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (L.). — Pikrat. Krystalle (aus Essigester). F: 120–121° (K., H.).

1.2-Äthylen-pyridiniumhydroxyd C_7H_5ON , s. nebenstehende Formel.

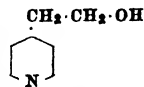
B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von 2-[β -Oxy-äthyl]-pyridin mit konz. Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 180° und Umlagern des neben 2-Vinyl-pyridin entstandenen (nicht näher beschriebenen) 2-[β -Chlor-äthyl]-pyridins durch weiteres Erhitzen (LÖFFLER, GROSSE, B. 40, 1326). Das Bromid entsteht bei 1–2-tägigem Aufbewahren von 2-[β -Brom-äthyl]-pyridin bei Zimmertemperatur (L., B. 37, 165). Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 2-[β -Jod-äthyl]-pyridin auf dem Wasserbad (L., B. 37, 162). — Chlorid $C_7H_5N \cdot Cl + H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 175° (L.), 176° (L., GR.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (L.). — Bromid $C_7H_5N \cdot Br + H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 226–227° (L.). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Liefert mit feuchtem Silberoxyd eine alkalisch reagierende, rote Lösung. Gibt mit Alkalien eine rote Färbung. — Jodid $C_7H_5N \cdot I$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 211° bis 213° (L.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_7H_5N \cdot Cl + PtCl_4$. Amorph. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (L.). Fast unlöslich in Wasser.



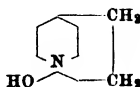
2-[β -Benzoxyloxy-äthyl]-pyridin, α -Picolyicarbinbenzoat $C_{14}H_{13}O_3N = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von 2-[β -Oxy-äthyl]-pyridin mit Benzoesäureanhydrid und Wasser auf dem Wasserbad (LADENBURG, B. 24, 1620; A. 301, 127). — Öl. Löslich in Äther, leicht löslich in verd. Salzsäure. — $C_{14}H_{13}O_3N + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus verd. Salzsäure). — $2C_{14}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Undeutliche Krystalle (aus Wasser). F: 164–168°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Methyl-2-[β -oxy-äthyl]-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{11}O_2N = (HO)(CH_2)NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht neben 1-Methyl-2-vinyl-pyridiniumjodid beim Behandeln von 2-[β -Oxy-äthyl]-pyridin mit Methyljodid (LADENBURG, A. 301, 126). — $2C_8H_{11}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 202°. Leicht löslich.

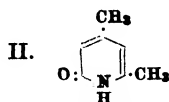
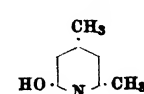
3. 4-[β -Oxy-äthyl]-pyridin, γ -Picolyicarbinol, γ -Picolyl-alkin C_7H_5ON , s. nebenstehende Formel. B. Bei 16-stdg. Kochen von 1 kg γ -Picolin mit 2 l Wasser und 0,5 kg 35–40%iger Formaldehyd-Lösung (MEISENHEIMER, A. 420, 199; vgl. LÖFFLER, STIETZEL, B. 42, 126). — Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{13-14} : 151–152°; leicht löslich in Wasser (M.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4-[β -Oxy-äthyl]-piperidin (L., St.). Gibt beim Erhitzen mit 70%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr 4-[β -Jod-äthyl]-pyridin (L., St.). — $2C_7H_5ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 171° (M.). — Pikrat $C_7H_5ON + C_6H_5O_3N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 134° bis 135° (M.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Essigester, Benzol und Wasser, fast unlöslich in Äther.



1.4-Äthylen-pyridiniumhydroxyd C_7H_5ON , s. nebenstehende Formel. Über das Jodid und Chloroplatinat vgl. die Verbindung $(C_7H_5NI)_x$ (Bd. XX, S. 243).



4. 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin, α' -Oxy- α - γ -lutidin bzw. **6-Oxo-2.4-dimethyl-1.6-dihydro-pyridin**, **2.4-Dimethyl-pyridon-(6)**¹⁾ I. (Pseudolutidostyryl) C_7H_5ON , Formel I bzw. II. B. Beim Erhitzen von Acetessigester mit konz. Ammoniak im Rohr auf 150° (MOIR, Soc. 81, 116). Bei 14–15-stdg. Einleiten von Ammoniak in 4.6-Dimethyl-pyryon-(2) (Bd. XVII, S. 291) bei 150–160° (ANSCHÜTZ, BENDIX, KERP, A. 259, 169). Aus 6-Äthoxy-2.4-dimethyl-pyridin (S. 52) durch Einw. von Jodwasserstoffsäure bei 140° (COLLIE; Soc. 67, 222). Beim Erhitzen von 1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6) im Chlorkwasserstoffstrom (HANTZSCH, B. 17, 2904). Beim Erhitzen von 6-Oxy-4-methyl-pyridin-essigsäure-(2) (COLLIE, Soc. 71, 310) oder 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) (A., B., K., A. 259, 174; NIEME, v. FRECHMANN, A. 261, 207; Co., Soc. 71, 306) auf den Schmelzpunkt. Aus 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (MOIR, Soc. 81, 115; KNOEVE-NAGEL, CREMER, B. 35, 2394) oder aus dem entsprechenden Äthylester bzw. Amid beim Kochen mit 20–25%iger Salzsäure (KN., CR., B. 35, 2395, 2396). Beim Erhitzen von 6-Oxy-



¹⁾ Vereinzelt auch als „Lutidon“ bezeichnet; vgl. aber 2.6-Dimethyl-pyridon-(4), S. 53.

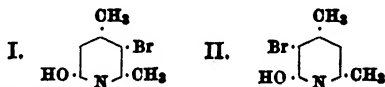
2-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-essigsäure-(4) über den Schmelzpunkt (N., v. P., A. 261, 205). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (H.; KN., CR.), 180—181° (Co., Soc. 71, 307). Kp: 303—305° (H.), 304° (N., v. P.), 306° (A., B., K.), 306—307° (Co.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser und Chloroform, leicht in Alkohol, schwer in Ligroin, Äther und Benzol (H.; KN., CR.). Leicht löslich in Kalilauge (H.). — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub 2,4-Dimethyl-pyridin (H.); beim Glühen von 6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin mit Zinkstaub erhielt Co. (Soc. 71, 307) 2,4-Dimethyl-pyridin und anscheinend 2,4,6-Trimethyl-pyridin. Gibt mit 2 Mol Brom in Chloroform 3,5-Dibrom-6-oxy-2,4-dimethyl-pyridin (KEPP, A. 274, 280). Beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure entsteht 5-Nitro-6-oxy-2,4-dimethyl-pyridin (Co., TICKLE, Soc. 73, 231; vgl. MOIR, Soc. 81, 104). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht 6-Chlor-2,4-dimethyl-pyridin (Co., Soc. 71, 308). Beim Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung erhält man 1,2,4-Trimethyl-pyridon-(6) (H., B. 17, 2907). — Kaliumsals. Blättchen. Schwer löslich in Kalilauge (H.). — $C_7H_9ON + HCl + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $2C_7H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Bräunliche Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.; A., B., K.).

6-Äthoxy-2,4-dimethyl-pyridin $C_9H_{11}ON = NC_5H_3(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Acetessigester mit überschüssigem Zinkchlorid-Ammoniak im Rohr auf 100° (CANZONERI, SEICA, G. 16, 449) oder beim Destillieren von β -Amino-crotonsäureäthylester (Bd. III, S. 654) unter gewöhnlichem Druck (COLLIE, Soc. 67, 220). — Kp: 217—218° (korr.) (Co.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 140° 6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin (Co.). — $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Krystalle. F: 226—228° (korr.; Zers.) (Co.).

3 (oder 5)-Brom-6-oxy-2,4-dimethyl-pyridin

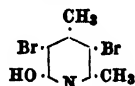
(3 (oder 5) - Brom - 2,4 - dimethyl - pyridon - (6))

C_7H_9ONBr , Formel I oder II. B. Beim Erhitzen von 3 (oder 5)-Brom-4,6-dimethyl-pyridon-(2) (Bd. XVII, S. 291) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100° (KEPP, A. 274, 279). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186—187°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in siedendem Alkohol.



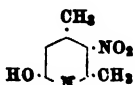
3,5 - Dibrom - 6 - oxy - 2,4 - dimethyl - pyridin (3,5 - Dibrom - 2,4 - di-

methyl-pyridon-(6)) $C_7H_7ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin und 2 Mol Brom in Chloroform (KEPP, A. 274, 280). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (Zers.) (K.), 253° (korr.) (MOIR, Soc. 81, 103). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und siedendem Wasser (K.).



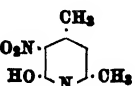
3 - Nitro - 6 - oxy - 2,4 - dimethyl - pyridin (3 - Nitro - 2,4 - dimethyl-

pyridon-(6)) $C_7H_7O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Nitro-6-oxy-2,4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(5) durch Erhitzen auf 260° (MOIR, Soc. 81, 116). — Blättchen. F: 260° (korr.). Löslich in Wasser. — Die Lösung gibt nach der Reduktion eine rötlichbraune Färbung mit Eisenchlorid.



5 - Nitro - 6 - oxy - 2,4 - dimethyl - pyridin (5 - Nitro - 2,4 - dimethyl-

pyridon-(6)) $C_7H_7O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Nitrierung von 6-Oxy-2,4-dimethyl-pyridin mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (COLLIE, TICKLE, Soc. 73, 231; vgl. MOIR, Soc. 81, 104). Aus 5-Nitro-6-oxy-2,4-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) beim Schmelzen (C., T., Soc. 73, 234). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 254° (korr.) (M.). Mit Wasserdampf nicht flüchtig (C., T.). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe (C., T.).



5. 6-Oxy-2,5-dimethyl-pyridin, α' -Oxy-

α,β' - lutidin bzw. 6 - Oxo - 2,5 - dimethyl-

1,6-dihydro-pyridin, 2,5-Dimethyl-pyri-

don-(6) C_7H_9ON , Formel III bzw. IV. B. Man

erhitzt 6-Oxy-2,5-dimethyl-pyridin-carbonsäure-(3) oder deren Äthylester mit Salzsäure (D: 1,1) im Rohr auf 150° (ERRERA, B. 34, 3696). — Krystalle mit $\frac{1}{2}H_2O$. Monoklin prismatisch (LA VALLÉE; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 680). F: 138—139°. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. Gibt mit Ferrichlorid eine rotviolette Färbung. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $KC_7H_9ON + 5\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

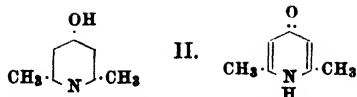


3-Brom-6-oxy-2,5-dimethyl-pyridin (3-Brom-2,5-dimethyl-pyri-

don-(6)) C_7H_7ONBr , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Oxy-2,5-dimethyl-pyridin und Brom in Eisessig (ERRERA, B. 34, 3698). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218—219°.



6. **4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin, γ -Oxy- α,α' -lutidin** bzw. **4-Oxo-2.6-dimethyl-1.4-dihydro-pyridin. 2.6-Dimethyl-pyridon-(4), Lutidon** C_8H_9ON , Formel I bzw. II.



B. Beim Eindampfen von Diacetylaceton mit wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (FEIST, A. 257, 279). Beim Erhitzen von Dehydracetsäure (Bd. XVII, S. 559) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100–130° (HAITINGER, B. 18, 452; CONRAD, GUTZERT, B. 20, 159; HALL, COLLIE, Soc. 73, 237). Aus 4-Chlor-2.6-dimethylpyridin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (MICHAELIS, HANISCH, B. 35, 3158). Beim Erhitzen von 4-Oxy-2.6-dimethylpyridin-carbonsäure-(3) auf den Schmelzpunkt (COLLIE, Soc. 59, 177) oder von 4-Oxy-2.6-dimethylpyridin-dicarbon-säure-(3.5) auf 270–290° (CON., G., B. 20, 156). — Nadeln oder Pyramiden mit 3 H₂O (aus Wasser) (CON., G.). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, B. 20, 157; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 680). Schmilzt wasserfrei bei 225° (CON., G.; F.), 231–232° (korr.) (COLL.). Kp: 349° bis 351° (geringe Zers.) (CON., G.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther; leicht löslich in warmer Salzsäure (F.). Ultraviolett Absorptionsspektrum in neutraler und saurer Lösung und in Natriumäthylat-Lösung: BAKER, BALY, Soc. 91, 1130. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub 2.6-Dimethylpyridin (F.). Gibt mit Bromwasser 3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethylpyridin (CON., G.). Beim Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 3-Nitro-4-oxy-2.6-dimethylpyridin (HALL, COLLIE, Soc. 73, 238). Bei Einw. von Ammoniumchlorid oder Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser entsteht das Salz 2C₈H₉ON + HCl (s. u.) (PETRENKO-KRITSCHENKO, STAMOGLU, Ж. 34, 707; C. 1903 I, 167; vgl. P.-Kr., MOSSESCHWILL, J. pr. [2] 64, 496). 4-Oxy-2.6-dimethylpyridin liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 140° 4-Chlor-2.6-dimethylpyridin (CON., ERSTEIN, B. 20, 164; vgl. COLL.). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 160° Thiolutidon (S. 54) (GUTZERT, ERSTEIN, B. 20, 2113). Gibt mit Phenylisocyanat in Benzol bei 100–160° 4-Anilino-2.6-dimethylpyridin (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, B. 23, 274). Bei der Einw. von Phenylhydrazin in Essigsäure entsteht 2.6-Dimethylpyridon-(4)-phenylhydrazon (Syst. No. 3181) (P.-Kr., M.; P.-Kr., St.). — Gibt mit Ferrichlorid eine braunrote Färbung (CON., G.). — 2C₈H₉ON + HCl. F: 247° (P.-Kr., St.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser. — C₈H₉ON + HCl + H₂O (H., COLL.). — 2C₈H₉ON + HBr. F: 250° (P.-Kr., St.). Leicht löslich in Wasser. — 2C₈H₉ON + HI. F: 235° (P.-Kr., St.). — 2C₈H₉ON + HI + 2I. Dunkelbraune Krystalle. F: 165° (P.-Kr., St.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — 2C₈H₉ON + H₂Cr₂O₇. Gelbrote Prismen. F: 125° (Zers.) (CON., G.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in kaltem Wasser. — C₈H₉ON + HNO₃. Krystalle (aus Salpetersäure). F: 120° (H., COLL.). Leicht löslich. — 2C₈H₉ON + 2HCl + PtCl₄. Orangegelbe Blättchen. F: 224–225° (CON., G.), 230–231° (korr.) (COLL.). — Pikrat C₈H₉ON + C₆H₅O₇N₃. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 219–220° (CON., G.).

4-Methoxy-2.6-dimethylpyridin C₈H₁₁ON = NC₆H₄(CH₃)₂·O·CH₃. B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethylpyridin mit Natriummethylat-Lösung auf 150–160° (CONRAD, ECKHARDT, B. 22, 81). — Kp: 203°. D₄²⁰: 1,011. Schwer löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. — Hydrochlorid. Krystallinisch. Leicht löslich. — 2C₈H₁₁ON + 2HCl + PtCl₄. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

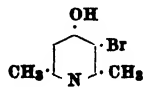
4-Äthoxy-2.6-dimethylpyridin C₈H₁₃ON = NC₆H₄(CH₃)₂·O·C₂H₅. B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethylpyridin mit Natriumäthylat-Lösung (CONRAD, ERSTEIN, B. 20, 165; C., ECKHARDT, B. 22, 82). Man diazotiert 4-Amino-2.6-dimethylpyridin in konz. Schwefelsäure und gießt die Diazo-Lösung in Alkohol (MARCKWALD, B. 27, 1328). — Kp: 215° (C., ECK.), 207° (M.). Schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther (M.). Ultraviolett Absorptionsspektrum in neutraler und salzsaurer Lösung und in Natriumäthylat-Lösung: BAKER, BALY, Soc. 91, 1130. — C₈H₁₃ON + HCl. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M.). — 2C₈H₁₃ON + 2HCl + PtCl₄. Orangerote Säulen (aus Wasser). F: 204° (Zers.) (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat C₈H₁₃ON + C₆H₅O₇N₃. Orangegelbe Blättchen. F: 112° (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Oxy-1.2.6-trimethylpyridiniumhydroxyd, γ -Oxy- α,α' -lutidin-hydroxymethylat C₈H₁₁O₂N = (HO)(CH₃)NC₆H₄(CH₃)₂·OH. Als Jodid I(CH₃)NC₆H₄(CH₃)₂·OH kann das Hydrojodid des N-Methyl- γ -lutidons (Syst. No. 3181) aufgefaßt werden.

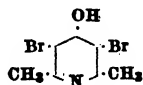
4-Methoxy-1.2.6-trimethylpyridiniumhydroxyd, γ -Methoxy- α,α' -lutidin-hydroxymethylat C₈H₁₃O₂N = (HO)(CH₃)NC₆H₄(CH₃)₂·O·CH₃. — Jodid C₈H₁₃ON·I. B. Aus 4-Methoxy-2.6-dimethylpyridin und Methyljodid auf dem Wasserbad (CONRAD, ERSTEIN, B. 22, 81). Prismen (aus Wasser). F: 204° (Zers.). Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser 1.2.6-Trimethylpyridon-(4).

4-Äthoxy-1.2.6-trimethyl-pyridiniumhydroxyd, γ -Äthoxy- $\alpha\alpha'$ -lutidin-hydroxy-methylat $C_{10}H_{17}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4(CH_3)_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{10}H_{15}ON \cdot I$. *B.* Aus 4-Äthoxy-2.6-dimethyl-pyridin und Methyljodid (CONRAD, ECKHARDT, *B.* 22, 82). Krystalle (aus Wasser). *F*: 196°. Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd und Wasser 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4).

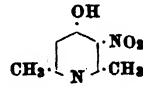
3-Brom-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin (3-Brom-2.6-dimethyl-pyridon-(4)) C_7H_9ONBr , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3-Brom-2.6-dimethyl-pyridon-(4) mit alkoh. Ammoniak in geringer Ausbeute (FEIST, BAUM, *B.* 38, 3572). — Zersetzt sich bei 292°. Schwer löslich in Wasser und Methanol.



3.5-Dibrom-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin (3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-pyridon-(4)) $C_7H_7ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Ausbeute aus 3.5-Dibrom-2.6-dimethyl-pyridon-(4) und alkoh. Ammoniak (FEIST, BAUM, *B.* 38, 3571). Entsteht beim Behandeln von Lutidon mit Bromwasser (CONRAD, GUTHEIT, *B.* 20, 158). Beim Diazotieren von 3.5-Dibrom-4-amino-2.6-dimethyl-pyridin in konz. Schwefelsäure und Verdünnen des Reaktionsgemischs mit Wasser (MARCKWALD, *B.* 27, 1333). — Färbt sich beim Erhitzen dunkel, ohne zu schmelzen, und sublimiert bei sehr hoher Temperatur größtenteils unzersetzt (*M.*). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Ligroin, Methanol, Äther und Benzol (*F.*, *B.*); leicht löslich in verd. Alkalien und starken Säuren (*M.*).

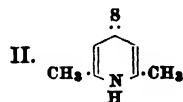
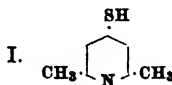


3-Nitro-4-oxy-2.6-dimethyl-pyridin (3-Nitro-2.6-dimethyl-pyridon-(4)) $C_7H_7O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (HALL, COLLIE, *Soc.* 73, 238). — Gelbliche Krystalle (aus Essigsäure). *F*: ca. 290–300° (Zers.). Löslich in kaltem Wasser. Löslich mit gelber Farbe in Soda-Lösung und in Ammoniak.



4-Mercapto-2.6-dimethyl-pyridin, γ -Mer-

capto- $\alpha\alpha'$ -lutidin bzw. 2.6-Dimethyl-thiopyridon-(4), $\alpha\alpha'$ -Dimethyl-thio- γ -pyridon, Thio-lutidin C_7H_9NS , Formel I bzw. II. *B.* Bei raschem Erhitzen gleicher Gewichtsmengen Lutidon und Phosphorpentasulfid auf 160° (GUTHEIT, EPSTEIN, *B.* 20, 2113). Durch 5-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-lutidin mit 20%iger alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung auf 100° (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* 33, 1560). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser). *F*: 224° (*M.*, *KL.*, *TR.*). Löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (*G.*, *E.*; *M.*, *KL.*, *TR.*). Die wäbr. Lösung ist gelb; die Lösungen in Säuren und Alkalien sind farblos (*M.*, *KL.*, *TR.*). — Liefert beim Behandeln mit Methyljodid in Alkohol das Hydrojodid des 4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridins (*M.*, *KL.*, *TR.*). — $C_7H_9NS + HCl$. Krystalle. *F*: ca. 258° (*M.*, *KL.*, *TR.*). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Aceton. — $C_7H_9NS + HgCl_2$. Krystalle. Zersetzt sich gegen 230° (*M.*, *KL.*, *TR.*). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_7H_9NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. *F*: 179° (*M.*, *KL.*, *TR.*). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.



4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin, γ -Methylmercapto- $\alpha\alpha'$ -lutidin $C_8H_{11}NS = NC_6H_4(CH_3)_3 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Beim Schütteln von 4-Mercapto-2.6-dimethyl-pyridin mit Methyljodid in Alkohol und Zerlegen des entstandenen Hydrojodids (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* 33, 1561). Durch Destillation von 4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin-jodmethylat oder -jodäthylat unter gewöhnlichem Druck (MICHAELIS, HÖLKEN, *A.* 331, 259). — Krystalle (aus Äther). *F*: 51°; *Kp*: 233° (*MA.*, *KL.*, *TR.*; *MI.*, *H.*). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser (*MA.*, *KL.*, *TR.*). Nimmt an der Luft ca. 3 Mol Wasser auf (*MA.*, *KL.*, *TR.*). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° 4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin-jodmethylat (*MI.*, *H.*). — $C_8H_{11}NS + HI$. Krystalle (aus Alkohol). *F*: 224–225° (Zers.) (*MA.*, *KL.*, *TR.*). Leicht löslich in Chloroform, heißem Wasser und Alkohol, kaum in Äther. — $2C_8H_{11}NS + H_2CrO_7$. Rotbraune Krystalle. *F*: 160° (Zers.) (*MA.*, *KL.*, *TR.*). — $2C_8H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. *F*: 245° (Zers.) (*MA.*, *KL.*, *TR.*; *MI.*, *H.*). — Pikrat $C_8H_{11}NS + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. *F*: 169° (*MA.*, *KL.*, *TR.*; *MI.*, *H.*). Schwer löslich (*MA.*, *KL.*, *TR.*).

Methyl-[2.6-dimethyl-pyridyl-(4)]-sulfon $C_8H_{11}O_2NS = NC_6H_4(CH_3)_3 \cdot SO_3 \cdot CH_3$. *B.* Durch Oxydation von 4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin mit Kaliumpermanganat in Essigsäure (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, *B.* 33, 1562). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — $2C_8H_{11}O_2NS + H_2CrO_7$. Gelbe Krystalle. *F*: 119° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{11}O_2NS + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbener, krystalliner

Niederschlag. F: 226° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_8H_{11}O_2NS + C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Krystalle. F: 221° (Zers.).

4-Acetylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin, γ -Acetylmercapto- $\alpha\alpha'$ -lutidin $C_{10}H_{13}ONS = NC_5H_4(CH_3)_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 4-Mercapto-2.6-dimethyl-pyridin und Chloraceton in Alkohol (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, B. 33, 1563). — Nadeln (aus Ligroin). F: 83–84°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther und kaltem Ligroin, sehr schwer in Wasser. — $C_{10}H_{13}ONS + HCl$. Krystalle. F: 225° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $2C_{10}H_{13}ONS + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Kryställchen. Schmilzt wasserhaltig bei 100°, wasserfrei bei 126–127°. — Pikrat $C_{10}H_{13}ONS + C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Nadeln. F: 181–182°.

Oxim $C_{10}H_{13}ON_2S = NC_5H_4(CH_3)_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 122–123° (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, B. 33, 1563). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Benzol.

Bis-[2.6-dimethyl-pyridyl-(4)]-sulfid $C_{16}H_{18}N_2S = [NC_5H_4(CH_3)_2]_2S$. B. Bei 5-stdg. Erhitzen von 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin mit dem Kaliumsalz des 4-Mercapto-2.6-dimethyl-pyridins in Alkohol auf 100° (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, B. 33, 1564). Aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin und Kaliumsulfid in Alkohol (M., KL., TR.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 82–83°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Ligroin, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. — Dichromat. Purpurrote Krystalle. Zersetzt sich bei 180° unter Feuererscheinung. — $C_{16}H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 268°. — Pikrat $C_{16}H_{18}N_2S + 2C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Krystalle. F: 206–207°.

Bis-[2.6-dimethyl-pyridyl-(4)]-sulfon $C_{16}H_{18}O_2N_2S = [NC_5H_4(CH_3)_2]_2SO_2$. B. Durch Oxydation von Bis-[2.6-dimethyl-pyridyl-(4)]-sulfid mit Kaliumpermanganat in Essigsäure (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, B. 33, 1564). — Nadeln. F: 114°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser. — $C_{16}H_{18}O_2N_2S + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Krystalle. F: 185° (Zers.). — $C_{16}H_{18}O_2N_2S + 2HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 175° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Aceton. — $C_{16}H_{18}O_2N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. F: 262° (Zers.). — Monopikrat $C_{16}H_{18}O_2N_2S + C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Nadeln. F: 193–194°. — Dipikrat $C_{16}H_{18}O_2N_2S + 2C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Krystalle. F: 185° (Zers.).

Bis-[2.6-dimethyl-pyridyl-(4)]-disulfid $C_{16}H_{18}N_2S_2 = [NC_5H_4(CH_3)_2]_2S_2$. B. Aus dem Kaliumsalz des 4-Mercapto-2.6-dimethyl-pyridins beim Behandeln mit 0,5 At.-Gew. Jod in Kaliumjodid-Lösung (MARCKWALD, KLEMM, TRABERT, B. 33, 1565). Aus 4-Mercapto-2.6-dimethyl-pyridin bei der Oxydation mit Salpetersäure, mit Kaliumpermanganat oder mit Wasserstoffperoxyd in neutraler Lösung (M., KL., TR.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 57°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Ligroin, kaum löslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 2.6-Dimethyl-pyridin-sulfonsäure-(4). Bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Alkohol erhält man 4-Mercapto-2.6-dimethyl-pyridin. — $C_{16}H_{18}N_2S_2 + H_2Cr_2O_7$. Rotgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 250°. — $C_{16}H_{18}N_2S_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Pikrat $C_{16}H_{18}N_2S_2 + 2C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Krystalle. F: 184° (Zers.).

4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin-hydroxymethylat, 4-Methylmercapto-1.2.6-trimethyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{11}ONS = (HO)(CH_3)NC_5H_4(CH_3)_2 \cdot S \cdot CH_2$. B. Das Jodid entsteht bei Einw. von Methyljodid auf N-Methyl-thiolutidin (Syst. No. 3181) bei Zimmertemperatur oder auf 4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin bei 100° (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 258, 260). — Jodid $C_9H_{11}SN \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. Liefert beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck 4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin. — $2C_9H_{11}SN \cdot Cl + PtCl_4$. Rote Prismen (aus Wasser). F: 234°.

4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin-hydroxyäthylat, 1-Äthyl-4-[methylmercapto]-2.6-dimethyl-pyridiniumhydroxyd $C_{10}H_{11}ONS = (HO)(C_2H_5)NC_5H_4(CH_3)_2 \cdot S \cdot CH_2$. — Jodid $C_{10}H_{11}SN \cdot I$. B. Aus N-Äthyl-thiolutidin und Methyljodid (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 259). Kryställchen. F: 154° (Zers.). Liefert beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck 4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin.


4-Methylselen-2.6-dimethyl-pyridin, γ -Methylselen- $\alpha\alpha'$ -lutidin $C_9H_{11}NSe = NC_5H_4(CH_3)_2 \cdot Se \cdot CH_2$. B. Durch Destillation des Jodmethylats (S. 56) oder des Jodäthylats (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 263). — Krystalle (aus Äther). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_9H_{11}NSe + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 110°. — $2C_9H_{11}NSe + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichrote Prismen. F: 252°. Schwer löslich in Wasser.


Hydroxymethylat, 4-Methylselen-1.2.6-trimethyl-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{11}ONSe = (HO)(CH_3)NC_5H_4(CH_3)_2 \cdot Se \cdot CH_2$. B. Das Jodid entsteht aus N-Methyl-seleno- γ -lutidin und Methyljodid (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 262). — Chlorid $C_9H_{11}SeN \cdot Cl$.

F: 210°. — Jodid $C_9H_{14}SeN \cdot I$. Nadeln. F: 219° (Zers.) $\rightarrow 2C_9H_{14}SeN \cdot Cl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 224°. Sehr schwer löslich.

Hydroxyäthylat, 1-Äthyl-4-methylselen-2,6-dimethyl-pyridiniumhydroxyd $C_{10}H_{17}ONSe = (HO)(C_2H_5)NC_4H_9(CH_3)_2 \cdot Se \cdot CH_3$. B. Das Jodid entsteht aus N-Äthylseleno- γ -lutidon und Methyljodid (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 263). — Chlorid $C_{10}H_{16}SeN \cdot Cl$. F: 126°. — Jodid $C_{10}H_{16}SeN \cdot I$. Nadeln. F: 155°. Färbt sich an der Luft dunkel.


4. Oxy-Verbindungen $C_8H_{11}ON$.

1. **2-[α -Oxy-propyl]-pyridin, Äthyl- α -pyridyl-carbinol**, Äthyl- α -pyridyl-alkin $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus  $\cdot CH(OH) \cdot C_2H_5$ Äthyl- α -pyridyl-keton bei mehrtägigem Erwärmen mit Natriumamalgam und Alkohol auf 30–40° oder besser bei mehrtägigem Kochen mit Alkohol und Zinkstaub (ENGLER, BAUER, B. 24, 2532). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp: 213–216°. — Oxydiert sich an der Luft zu Äthyl- α -pyridyl-keton. — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser).

2. **2-[β -Oxy-propyl]-pyridin, Methyl- α -picolyl-carbinol**, Methyl- α -picolyl-alkin $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B.  $\cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ Beim Erhitzen von 2-Methyl-pyridin mit 1 Mol Acetaldehyd und Wasser im Autoklaven auf 150° in geringer Ausbeute (LADENBURG, B. 22, 2588; 39, 2488; A. 301, 144). — Prismen. F: 32° (MATZDORFF, B. 23, 2710; LA., A. 301, 144). Kp₁₃: 113,5° (M.), 116–120° (LA., B. 39, 2489); Kp₂₀: 123–125° (LA., A. 301, 144). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser (LA., B. 22, 2588; A. 301, 144). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol 2-[β -Oxy-propyl]-piperidin (LA., B. 22, 2588; A. 301, 145). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf ca. 180° ein Basengemisch (wohl 2-Propenyl-pyridin und 2-[β -Chlor-propyl]-pyridin), bei dessen Reduktion di-Coniin (Bd. XX, S. 119) entsteht (LA., B. 39, 2489; LÖFFLER, KAIM, B. 42, 104). Beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 125° entsteht 2-[β -Brom-propyl]-pyridin (LÖFFLER, KIRSCHNER, B. 38, 3330); analog verläuft die Reaktion mit konz. Jodwasserstoffsäure und Phosphor (Lö., B. 37, 174; vgl. LA., B. 40, 3735). — Chloraurat. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (LA., B. 22, 2588; A. 301, 145). — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 189° (Zers.) (LA., B. 22, 2588; A. 301, 144).

1(β),2(α)-Propylen-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Das Bromid entsteht bei mehrtägigem Aufbewahren von 2-[β -Brom-propyl]-pyridin (LÖFFLER, KIRSCHNER, B. 38, 3331). — Chlorid. Hygroskopische Krystallmasse. F: 122°. — $C_8H_{10}N \cdot Br$. Nadelchen (aus Alkohol + Äther). Blättchen (aus Acetessigester). F: 162°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Benzol, unlöslich in Äther. — $C_8H_{10}N \cdot I$. Nadelchen. F: 147°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_8H_{10}N \cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. F: 188°.

2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin, Trichlormethyl- α -picolyl-carbinol $C_8H_5ONCl_3 = NC_4H_9 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. B. Aus äquimolekularen Mengen von α -Methylpyridin und Chloral bei 10–12-stdg. Kochen in Isoamylacetat (EINHORN, A. 265, 210; vgl. a. EL., LIEBRECHT, B. 20, 1592; FEIST, Ar. 240, 181) oder bei 10-stdg. Erwärmen ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 42987; Fndl. 1, 194). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 86–87° (EL.; EL., L.; B. & S.). — Liefert beim Kochen mit verd. Soda-Lösung oder Kaliumcarbonat-Lösung β -[Pyridyl-(2)]-milchsäure (EL.; B. & S.). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge β -[Pyridyl-(2)]-acrylsäure neben β -[Pyridyl-(2)]-milchsäure (EL., A. 265, 222; EL., L.; vgl. F.; LÖFFLER, KAIM, B. 42, 97). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Phosphorpentachlorid in Chloroform entsteht 2-[γ,γ,γ -Trichlorpropenyl]-pyridin (EL.). — $C_8H_5ONCl_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 201–202° (Zers.) (EL.; EL., L.; B. & S.). — $C_8H_5ONCl_3 + HBr$. Krystalle (aus Eisessig). F: 207–208° (EL.). — $C_8H_5ONCl_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. F: 152° (F.). — $C_8H_5ONCl_3 + 5HgCl_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Sintert bei 80°, ist bei 148–149° völlig geschmolzen (F.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $2C_8H_5ONCl_3 + 2HCl + PtCl_4 + 1,5H_2O$. Braunrote Säulen (F.). — Pikrat $C_8H_5ONCl_3 + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln. F: 167° (F.).

3. **2-[γ -Oxy-propyl]-pyridin, γ -[α -Pyridyl]-propyl-alkohol** $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei 8-stdg. Erhitzen von 2-Methyl-pyridin mit Glykolphorhydrin im Rohr auf 140°  $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ (ALEXANDER, B. 23, 2714). — Die freie Base wurde nur in wäßr. Lösung erhalten. — $C_8H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 99–100°. Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. F: 200° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser.

4. **4-[β -Oxy-propyl]-pyridin, Methyl- γ -picolyl-carbinol**, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}_2$
Methyl- γ -picolyl-alkin $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$, s. nebenstehende Formel.

4-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-pyridin, Trichlormethyl- γ -picolyl-carbinol $\text{C}_8\text{H}_8\text{ONCl}_3 = \text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CCl}_3$. B. Bei 15-stdg. Erwärmen molekularer Mengen von 4-Methyl-pyridin und Chloral auf dem Wasserbad (DÜRING, B. 38, 187). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 160°. — $2\text{C}_8\text{H}_8\text{ONCl}_3 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Gelbe Blättchen. F: 198° (Zers.).

5. **2-[α -Oxy-isopropyl]-pyridin, Dimethyl- α -pyridyl-carbinol**, Dimethyl- α -pyridyl-alkin $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von $3\frac{1}{4}$ Mol Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol Pyridin-carbonsäure-(2)-äthylester in Äther unter anfänglicher Kühlung (SOBECKI, B. 41, 4103). — Krystalle. F: 50—51°. Kp_{10} : 83,5—84°; Kp : 204—205° (korr.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-Isopropyl-piperidin und Dimethyl- α -piperidyl-carbinol. — Chloraurat. Gelbe Blättchen. F: 117—118°. — Chloroplatinat. F: 178°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 100—101°.

6. **2-[β -Oxy-isopropyl]-pyridin, β -[α -Pyridyl]-propyl-alkohol** $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Äthyl-pyridin und 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 160° (LADENBURG, ADAM, B. 24, 1673; KOENIGS, HAPPE, B. 35, 1346; LÖFFLER, GROSSE, B. 40, 1328). — Kp_{17} : 128—131°; leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther (LA., A.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-[β -Oxy-isopropyl]-piperidin (LA., A.). Bei längerem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor und nachfolgendem Versetzen mit Zinkstaub entsteht 2-Isopropyl-pyridin (K., H.). — $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 83° (K., H.), 71° (LA., A.). — $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Krystallpulver. F: 142° (LA., A.; K., H.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Methanol, sehr schwer in Alkohol (K., H.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 120—122° (K., H.).

1(α),2(β)-Propylen-pyridiniumhydroxyd $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$, s. nebenstehende Formel. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 2-[β -Jod-isopropyl]-pyridin im Rohr auf 140—150° (LÖFFLER, GROSSE, B. 40, 1331). — $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}\cdot\text{Cl} + \text{PtCl}_4$. Amorphes, fleischfarbendes Pulver. Schmilzt nicht bis 260°. Unlöslich in Wasser.

2-[α,β' -Dibrom- β -acetoxy-isopropyl]-pyridin, [β,γ -Dibrom- β -(α -pyridyl)-propyl]-acetat $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NBr}_2 = \text{NC}_5\text{H}_4\cdot\text{CBr}(\text{CH}_2\text{Br})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. B. Aus 1 Mol β -[α -Pyridyl]-allylacetat (S. 60) und 1 Mol Brom in Chloroform (LIPP, RICHARD, B. 37, 745). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 89—90°.

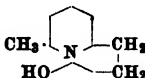
7. **2^a-Oxy-4-methyl-2-äthyl-pyridin, 4-Methyl-2-[β -oxy-äthyl]-pyridin, β -[4-Methyl-pyridyl-(2)]-äthylalkohol** $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$, s. nebenstehende Formel. B. Durch 10—12-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2,4-Dimethyl-pyridin und 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 135—140° (ENGELS, B. 33, 1087). — Riecht durchdringend. Kp_{10} : 130—132°. Kaum löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$. Gelbe Nadelchen (aus sehr verd. Salzsäure). — $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Tafeln (aus verd. Alkohol).

8. **5¹-Oxy-2-methyl-5-äthyl-pyridin, 2-Methyl-5-[α -oxy-äthyl]-pyridin, Methyl-[6-methyl-pyridyl-(3)]-carbinol** $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$, s. nebenstehende Formel. B. Das Pikrat entsteht beim Kochen von pikrinsaurem 2-Methyl-5-[α -brom-äthyl]-pyridin mit Wasser oder besser mit Natriumacetat-Lösung (KNUDSEN, B. 25, 2987; 28, 1763). — Blättrige Krystallmasse. F: 36—37°. Kp : 252—253° (unkorr.; geringe Zersetzung). Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in Äther und Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 2-Methyl-pyridin-carbonsäure-(5) (K., B. 25, 2988), mit Chromsäure und Eisessig 2-Methyl-5-acetyl-pyridin (K., B. 28, 1764). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-Methyl-5-äthyl-piperidin (Kopellidin, Bd. XX, S. 121) (K., B. 28, 1764). — $2\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Gelbrote Prismen. F: 176—177°. — Pikrat $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$. Blättchen. F: 164°.

9. **6¹-Oxy-2-methyl-6-äthyl-pyridin, 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-pyridin, β -[6-Methyl-pyridyl-(2)]-äthylalkohol** $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$, s. nebenstehende Formel. B. Durch 10-stdg. Erhitzen von 10 g 2,6-Dimethyl-pyridin mit 8 g 35%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 135—140° (KOENIGS, HAPPE, B. 36, 2908), neben 2,6-Bis-[β -oxy-äthyl]-pyridin

(Syst. No. 3134) (LÖFFLER, THIEL, B. 42, 133). — Krystalle. F: ca. 55°; Kp_2 : 121—122°; Kp_3 : 132,5—133,5° (L., TH.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (K., H.). — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure auf dem Wasserbad 6-Methyl-pyridin-carbonsäure-(2) (K., H.). Gibt beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 125—130° 2-Methyl-6-[β -brom-äthyl]-pyridin (L., TH.). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Wasser im Rohr auf 125—130° entsteht 2-[β -Oxy-äthyl]-6-[β -oxy- β -phenyl-äthyl]-pyridin (L., TH.). — $C_8H_{11}ON$ + HCl + $AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 153—155° (K., H.), 153,5—154° (L., TH.). — $2C_8H_{11}ON$ + $2HCl$ + $PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 196—198° (Zers.) (K., H.), 183—185° (Zers.) (L., TH.). — Pikrat $C_8H_{11}ON$ + $C_6H_5O_2N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 102—102,5° (L., TH.).

6-Methyl-1,2-äthylen-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. — Bromid $C_8H_{11}N^+Br^-$. B. Beim Aufbewahren, schneller bei mäßigem Erwärmen von 2-Methyl-6-[β -brom-äthyl]-pyridin (LÖFFLER, THIEL, B. 42, 137). Krystalle (aus trockenem Aceton). F: 155—156°.

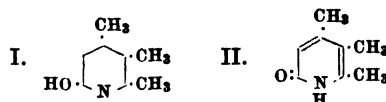


2-Methyl-6-[β -bensolsulfonyloxy-äthyl]-pyridin, { β -(6-Methyl-pyridyl-(2))-äthyl}-bensolsulfonat $C_{14}H_{15}O_2NS = NC_6H_4(CH_2)_2CH_2CH_2O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus 2-Methyl-6-[β -oxy-äthyl]-pyridin und Bensolsulfochlorid in Kalilauge (KOENIGS, HAPPE, B. 36, 2908). — Öl. — Das Pikrat schmilzt bei 158°.

10. **6-Oxy-2,3,4-trimethyl-pyridin** bezw.

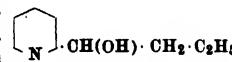
6-Oxo-2,3,4-trimethyl-1,6-dihydro-pyridin, **2,3,4-Trimethyl-pyridon**-(6) $C_8H_{11}ON$, Formel I bezw. II. B. Als Nebenprodukt bei der Zinkstaub-Destillation von 6-Oxy-2,3,4-trimethyl-

pyridin-carbonsäure-(5)-nitril (GUARESCHI, C. 1900 I, 1161). — F: gegen 50°; Kp : 260—270° (G.; vgl. dagegen OFARINA, B. 64 [1931], 575).

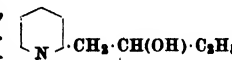


5. Oxy-Verbindungen $C_8H_{13}ON$.

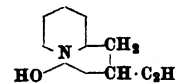
1. **2-[α -Oxy-butyl]-pyridin**, **Propyl- α -pyridyl-carbinol**, Propyl- α -pyridyl-alkin $C_8H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Als Nebenprodukt beim Behandeln von Propyl- α -pyridyl-keton mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (ENGLER, MAJMON, B. 24, 2538). — Wurde nicht rein erhalten. Flüssig. Kp : 212—224°.



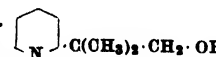
2. **2-[β -Oxy-butyl]-pyridin**, **Äthyl- α -picolyl-carbinol**, Äthyl- α -picolyl-alkin $C_8H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei 18—20-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Methyl-pyridin und Propionaldehyd mit Wasser im Rohr auf 160—170° (MATZDORFF, B. 23, 2709; LÖFFLER, PLÖCKER, B. 40, 1312). — Kp_1 : 124—126° (L., PL.); Kp_2 : 125—127° (M.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Wasser, schwer in Äther (M.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-[β -Oxy-butyl]-piperidin (M.; L., PL.). Gibt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure bezw. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 140° 2-[β -Brom-butyl]-pyridin bezw. 2-[β -Jod-butyl]-pyridin (L., PL.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—170° (M.) oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig auf 160—165° (L., PL.) erhält man 2-Crotyl-pyridin (Bd. XX, S. 262); auch beim Destillieren von 2-[β -Oxy-butyl]-pyridin über Kaliumhydroxyd wird Wasser abgespalten (M.). — $C_8H_{13}ON$ + HCl + $AuCl_3$. Nadeln. F: 97,5—99° (M.). Ziemlich schwer löslich. — $2C_8H_{13}ON$ + $2HCl$ + $PtCl_4$. Würfel. F: 154° (Zers.) (M.).



1(β),2(α)-Butylen-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Das Bromid entsteht bei mehrstündigem Erwärmen von 2-[β -Brom-butyl]-pyridin auf 50° (LÖFFLER, PLÖCKER, B. 40, 1320). Das Jodid erhält man bei längerem Aufbewahren einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 2-[β -Jod-butyl]-pyridin bei Zimmertemperatur (L., PL., B. 40, 1313). — Bromid $C_8H_{13}N^+Br^-$. Sehr hygroskopische Krystalle. F: 135—140°. — Jodid $C_8H_{13}N^+I^-$. Krystalle (aus Alkohol). F: 153—154°. — $2C_8H_{13}N^+Cl^-$ + $PtCl_4$. Gelbbraune Tafeln (aus Wasser). Wird beim Erwärmen schwarz und schmilzt bei 212—213° (Zers.).



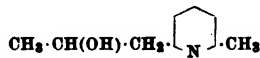
3. **2-[Oxy-tert.-butyl]-pyridin**, **β -[α -Pyridyl]-isobutyl-alkohol** $C_8H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.



γ -Jod- β -[α -pyridyl]-isobutylalkohol $C_8H_{13}ONI = NC_6H_4 \cdot C(CH_3)_2(CH_2I) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Beim Erhitzen von 2-[β -Dioxy-tert.-butyl]-pyridin mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 150° (LÖFFLER, GROSSE, B. 40, 1332). — Intensiv riechendes Öl. —

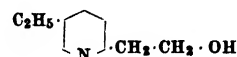
$C_6H_{11}ONI + HCl + AuCl_3$. Dunkelrote Krystalle. F: 89–90°. Leicht löslich in konz. Salzsäure. — $2C_6H_{11}ONI + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrot. Beginnt bei 140° sich zu zersetzen, schmilzt unscharf bei 153–155°.

4. **6'-Oxy-2-methyl-6-propyl-pyridin, 2-Methyl-6-[β-oxy-propyl]-pyridin, β-[6-Methyl-pyridyl-(2)]-isopropylalkohol** $C_6H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.



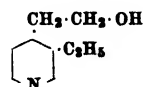
2-Methyl-6-[γ,γ,γ-trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin, α,α'-Lutidinchloral, Chloral-α,α'-lutidin $C_6H_9ONCl_3 = NC_5H_3(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. B. Bei längerem Kochen äquimolekularer Mengen von 2,6-Dimethyl-pyridin und Chloral in Amylacetat (EINHORN, GILBODY, B. 26, 1416, 1418). — Tafeln (aus Alkohol). F: 105,5°. Erstarrt nach dem Schmelzen zu einer niedrigerschmelzenden, labilen Form, die bei längerem Aufbewahren, schneller beim Erwärmen, in die stabile Form übergeht (LEHMANN, zit. bei E., G.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge β-[6-Methyl-pyridyl-(2)]-acrylsäure. Gibt beim Kochen mit Soda-Lösung β-[6-Methyl-pyridyl-(2)]-milchsäure. — $C_6H_9ONCl_3 + HCl + H_2O$. Würfel (aus Alkohol). F: 134°. — $C_6H_9ONCl_3 + HBr$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 113,5°. — $C_6H_9ONCl_3 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 165°. — $2C_6H_9ONCl_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 210° (Zers.).

5. **2'-Oxy-2,5-diäthyl-pyridin, 5-Äthyl-2-[β-oxy-äthyl]-pyridin, β-[5-Äthyl-pyridyl-(2)]-äthylalkohol** C_6H_9ON , s. nebenstehende Formel. B. Bei 10–12-stdg. Erhitzen



von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin mit Formaldehyd und Natronlauge auf 160–170° (PRAUSNITZ, B. 23, 2726). — Gelbliche Flüssigkeit. Kp_{15} : 147–149°; D_4^{20} : 1,066 (P., B. 23, 2726). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, löslich in Äther und Chloroform. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 5-Äthyl-2-[β-oxy-äthyl]-pyridin und 2,5-Diäthyl-piperidin (P., B. 25, 2395). Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160–170° und nachfolgenden Erwärmen mit Natronlauge 5-Äthyl-2-vinyl-pyridin; dieselbe Verbindung entsteht bei der Destillation über Kaliumhydroxyd (P., B. 25, 2394). — Chloraurat. Gelbe Blättchen. — $2C_6H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Würfel. F: 159° (Zers.) (P., B. 23, 2726). — Pikrat. Säulen. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

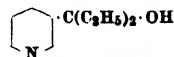
6. **4'-Oxy-3,4-diäthyl-pyridin, 3-Äthyl-4-[β-oxy-äthyl]-pyridin, β-[3-Äthyl-pyridyl-(4)]-äthylalkohol** C_6H_9ON , s. nebenstehende Formel. B. Durch 36-stdg. Erhitzen von 10 g 4-Methyl-3-äthyl-pyridin mit 6,5 g 40%iger Formaldehyd-Lösung und 6,5 cm³ 50%igem



Alkohol auf 100° (KOENIGS, B. 35, 1355). — Leicht löslich in Wasser (K.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Äthyl-4-[β-oxy-äthyl]-piperidin (K.). Gibt beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 3,4-Diäthyl-pyridin (K., BERNHART, B. 38, 3050). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser; hygroskopisch (K.). — $2C_6H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen (aus Wasser). F: 190–192° (Zers.) (K.). — Pikrat. Krystalle (aus Essigester). F: 110° (K.).

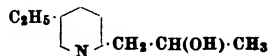
6. **Oxy-Verbindungen** $C_{10}H_{15}ON$.

1. **3'-Oxy-3'-äthyl-3-propyl-pyridin, Diäthyl-β-pyridyl-carbinol, Diäthyl-β-pyridyl-alkin** $C_{10}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester und Äthylmagnesiumbromid in absol. Äther (SOBECKI, B. 41, 4104). — Kp_{15} : ca. 152–155°. Schwer löslich in Wasser;



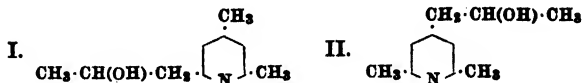
leicht löslich in Säuren. — Chloraurat. Gelbe Schuppen. F: 108°. — Chloroplatinat. Zersetzt sich bei 190°. Schwer löslich in Wasser; löslich in verd. Salzsäure. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 112–113°.

2. **2'-Oxy-5-äthyl-2-propyl-pyridin, 5-Äthyl-2-[β-oxy-propyl]-pyridin, β-[5-Äthyl-pyridyl-(2)]-isopropylalkohol** $C_{10}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.



5-Äthyl-2-[γ,γ,γ-trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin $C_{10}H_{13}ONCl_3 = NC_5H_3(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. B. Bei 6-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2-Methyl-5-äthyl-pyridin und Chloral in Amylacetat auf 140–150° (SCHUBERT, B. 27, 87). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 86°. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumcarbonat-Lösung β-[5-Äthyl-pyridyl-(2)]-milchsäure. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht β-[5-Äthyl-pyridyl-(2)]-acrylsäure. — $C_{10}H_{13}ONCl_3 + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 175–176°. — $C_{10}H_{13}ONCl_3 + HBr$. Gelbe Prismen. F: 188°. — $C_{10}H_{13}ONCl_3 + HI$. Prismen. F: 174°. Färbt sich an der Luft dunkel. — $C_{10}H_{13}ONCl_3 + H_2CrO_4$. Brönzefarbene Blättchen (aus Wasser). Verpufft bei 118° unter Feuererscheinung. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{10}H_{13}ONCl_3 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 208°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{13}ONCl_3 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 150°.

3. *Derivat des 2.4(oder 2.6)-Dimethyl-6(oder 4)-[β-oxy-propyl]-pyridins* $C_{10}H_{11}ON$, Formel I oder II.



2.4 (oder 2.6)-Dimethyl-6(oder 4)-[γ,γ-trichlor-β-oxy-propyl]-pyridin, Chloralkolidin $C_{10}H_7ONCl_3 = NC_5H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. B. In geringer Ausbeute bei 5–6-stdg. Erwärmen von 2.4.6-Trimethyl-pyridin mit Chloral auf dem Wasserbad ohne Lösungsmittel oder in Amylacetat (KOENIGS, MENGEL, B. 37, 1335). — Krystalle (aus Aceton). F: 139,5°.

5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$.

1. Polymerer Anhydro-[4-amino-3-oxy-benzylalkohol] $(C_7H_7ON)_x = [HO \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{N} \text{---} \\ | \\ NH \end{array}]_x$.

Polymerer Anhydro-[4-amino-3-methoxy-benzylalkohol] $(C_7H_7ON)_x = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{N} \text{---} \\ | \\ NH \end{array}]_x$ und polymerer Anhydro-[4-amino-3-äthoxy-benzylalkohol] $(C_9H_{11}ON)_x = [C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{---} \text{N} \text{---} \\ | \\ NH \end{array}]_x$ s. Bd. XIII, S. 800.

2. 2-[α-Oxymethyl-vinyl]-pyridin, β-[α-Pyridyl]-allylalkohol C_8H_9ON , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Destillation von 2-[β,β'-Dioxy-isopropyl]-pyridin (Syst. No. 3134) unter 10–12 mm Druck (LIFF, RICHARD, B. 37, 743). — Dickflüssiges Öl. Kp_{10-12} : 170–177°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; leicht löslich in Säuren; bläut Lackmus. — $C_8H_9ON + HCl$. Täfelchen (aus Wasser). F: 131–132°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $C_8H_9ON + HCl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unscharf zwischen 125° und 131°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in kaltem Wasser. — $C_8H_9ON + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle. F: 176–177°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Zersetzt sich bei ca. 170°. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_8H_9ON + C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Essigester). F: 110–111°. Fast unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser.

O-Acetylderivat $C_{10}H_{11}O_2N = NC_5H_4 \cdot C(:CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Bei 2-stdg. Kochen von 2-[β,β'-Dioxy-isopropyl]-pyridin mit Acetanhydrid (LIFF, RICHARD, B. 37, 744). — Öl. Kp_{12} : 140–144°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform 2-[α,β'-Dibrom-β-acetoxy-isopropyl]-pyridin. Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure unter Abspaltung von Essigsäure verseift. — $2C_{10}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. F: 159–161°.

O-Benzoylderivat $C_{15}H_{13}O_2N = NC_5H_4 \cdot C(:CH_3) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 2-[α-Oxymethyl-vinyl]-pyridin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (LIFF, RICHARD, B. 37, 745). — Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 60–61°. Leicht löslich in Äther und Essigester, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

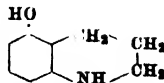
3. Oxy-Verbindungen $C_9H_{11}ON$.

1. α-Methyl-α'-[4-oxy-phenyl]-äthylenimin $C_9H_{11}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \\ | \\ CH \cdot CH_3 \end{array}$.

N-Phenyl-α-methyl-α'-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-äthylenimin $C_{14}H_{13}ONBr$, s. nebenstehende Formel. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. Bd. XII, S. 132.

N-Phenyl-α-methyl-α'-[3,5-dibrom-4-methoxy-phenyl]-äthylenimin $C_{16}H_{13}ONBr_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot HC \begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \\ | \\ CH \cdot CH_3 \end{array}$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, vgl. Bd. XII, S. 133.

2. **5-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 5-Oxy-chinolin mit Zinn und Salzsäure (RIEMERSCHMID, B. 16, 723). — NaCsln (aus Benzol). F: 116° bis 117°. Löst sich bei vorsichtigem Erhitzen fast unersetzt sublimieren. Leicht löslich in Alkohol, Methanol und Äther, löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol, sehr schwer in Ligroin. Die wäsr. Lösung wird durch Eisenchlorid tief dunkelrot gefärbt.



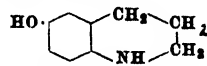
1-Äthyl-5-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{13}ON = HO \cdot C_2H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ N(C_2H_5) \cdot CH_2 \end{matrix}$

B. Aus 5-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Äthyljodid bei 100° (RIEMERSCHMID, B. 16, 724). — Krystalle (aus Äther). F: 73°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Methanol, Alkohol und Benzol. — Gibt mit Natriumnitrit einen gelbbraunen Farbstoff. Färbt sich in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid dunkelbraunrot. — $C_{11}H_{13}ON + HCl + H_2O$. Blätter oder Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. Besitzt einen brennenden, hinterher bitteren Geschmack und wirkt ähnlich wie Kairin.

1-Nitroso-5-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_9H_9O_2N = HO \cdot C_2H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ N(NO) \cdot CH_2 \end{matrix}$

B. Man versetzt eine kalte Lösung von 5-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit (RIEMERSCHMID, B. 16, 723). — Tafeln (aus Methanol). Leicht löslich in Alkohol und Methanol, fast unlöslich in Wasser; fast unlöslich in verd. Säuren.

3. **6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Zinn und Salzsäure auf 6-Oxy-chinolin bei 100–106° (BASF, D. R. P. 42871; *Frdl.* 1, 181). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Acetylderivat. Nadeln. F: 82°.



6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Thallin $C_{10}H_{13}ON =$

$CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ NH \cdot CH_2 \end{matrix}$ B. Bei der Einw. von überschüssigem Zinn auf 6-Methoxy-chinolin

in Salzsäure auf dem Wasserbad (SKRAUP, M. 6, 767; BASF, D. R. P. 30426; *Frdl.* 1, 180). Man methyliert 6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in Methanol mit Methyljodid und Natronlauge (BASF, D. R. P. 42871; *Frdl.* 1, 181). — Rhombisch pyramidale Krystalle (aus Wasser) (LIEWE, Z. Kr. 12, 155, 158; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 784); Prismen (aus Petroläther oder Alkohol) (SK.); BASF). F: 42–43°; Kp_{755} : 283° (unkorr.); schwer flüchtig mit Wasserdampf (SK.). Ist triboluminescent (TSAUTZ, Ph. Ch. 53, 59). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (SK.), leicht in Benzin (BASF), schwer in Petroläther und Wasser (SK.). — Eine Lösung des Sulfats wird von Kaliumdichromat teilweise zu 6-Methoxy-chinolin oxydiert (SK.). Die Einw. von Brom führt zu 3.Bz.Bz-Tribrom-6-methoxy-chinolin (SK.; vgl. SAPEK, M. 10, 705). Beim Kochen mit Methyljodid in wenig Methanol erhält man 1.1-Dimethyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumjodid und 1-Methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (SK.). Entsprechende (nicht näher beschriebene) Reaktionsprodukte entstehen beim Erhitzen mit Benzylchlorid (SK.). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht 1-Acetyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (SK.). Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 370° eine bei 239° schmelzende Verbindung [löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in Benzol, unlöslich in den übrigen organischen Mitteln] (RENZ, HOFFMANN, B. 37, 1962). — Das Hydrochlorid, das Sulfat und das weihsaure Salz wirken antipyretisch (SK.). — Die Lösungen des Thallins und seiner Salze werden durch Oxydationsmittel smaragdgrün gefärbt (SK.). Empfindlichkeitsgrenze der Färbung durch Eisenchlorid: 1:150000 (FLÜCKIGER, Z. Kr. 12, 158). Die Färbung durch Eisenchlorid wird beim Kochen oder Aufbewahren braungrün, in dünner Schicht rosa (SK.). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Nadeln oder Prismen. Unlöslich in Äther; in Alkohol schwerer löslich als in Wasser (SK.). — $2C_{10}H_{13}ON + HI$. Prismen (aus Alkohol). F: 155–156° (SK., M. 6, 775). Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Petroläther, leicht löslich in heißem Alkohol. — $2C_{10}H_{13}ON + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Löslich in 5 Tln. Wasser (FL.) und in ca. 100 Tln. Alkohol (VULPIUS, Ar. 222, 844). Sehr schwer löslich in Äther und Chloroform (V.). — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. F: 162° (SK.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Tartrat $C_{10}H_{13}ON + C_4H_4O_6$. Tafeln. Rhombisch bisphenoidisch (L., Z. Kr. 12, 156; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 785). Löslich bei 15° in 10 Tln. Wasser (FL.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol (SK.).

1-Methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}ON =$

$CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ N(CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$ B. Neben 1.1-Dimethyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumjodid bei 2-stdg. Kochen von 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Methyljodid

in wenig Methanol (SKRAUP, *M.* 6, 776). — Öl. Kp: 277—278,5° (unkorr.) (Sk.). — Liefert mit Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur 1.1-Dimethyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumjodid (Sk.). Beim Erhitzen mit Jodacetonitril entsteht 1-Cyanmethyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (v. BRAUN, *B.* 41, 2141). — Eine Lösung in verd. Salzsäure färbt sich mit einem Tropfen Eisenchlorid dunkel kirschrot (Sk.). Chlorwasser färbt rotgelb; auf Zusatz von Ammoniak fällt ein weißer Niederschlag aus (Sk.). — $C_{11}H_{13}ON + H_2SO_4$. Prismen (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (Sk.).

1.1-Dimethyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2 \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown & / \\ & N(CH_2)_4(OH) \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Das Jodid bildet sich auch aus 1-Methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (SKRAUP, *M.* 6, 779). — Jodid $C_{13}H_{19}ON \cdot I$. Nadeln + $1H_2O$ (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 223—224° (Zers.). Unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther, leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. Wird durch siedende Kalilauge, Salzsäure oder Salpetersäure nicht verändert. — $2C_{13}H_{19}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen (aus Wasser).

1-Äthyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{17}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2 \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown & / \\ & N(CH_2)_4 \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Neben wenig 1.1-Diäthyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumjodid beim Erwärmen von 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Äthyljodid (SKRAUP, *M.* 6, 779). — Gelbes Öl. Kp: 287—287,5° (unkorr.; geringe Zersetzung). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; schwer löslich in organischen Säuren, sehr leicht löslich in Mineralsäuren. — Reagiert sehr langsam mit Äthyljodid. — Das Hydrochlorid gibt mit Eisenchlorid sowie mit Chlorwasser und Ammoniak dieselben Reaktionen wie 1-Methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. — Die Salze kristallisieren schwierig und sind meist sehr hygroskopisch und in Wasser leicht löslich. — $C_{11}H_{17}ON + HCl$. Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

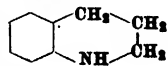
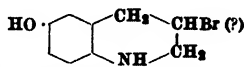
1.1-Diäthyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{14}H_{22}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2 \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown & / \\ & N(CH_2)_4(OH) \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Das Jodid bildet sich ferner aus 1-Äthyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Äthyljodid bei längerem Aufbewahren (SKRAUP, *M.* 6, 782). — Das Jodid zerfällt beim Erhitzen in Äthyljodid und 1-Äthyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. — Jodid $C_{14}H_{22}ON \cdot I$. Nadeln. F: 131—133° (Zers.). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_{14}H_{22}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

1-Acetyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2 \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown & / \\ & N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Acetanhydrid (SKRAUP, *M.* 6, 771). — Prismen (aus Äther + Petroläther). F: 46° bis 47°.

1-Cyanmethyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, [6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(1)]-acetonitril $C_{11}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_2 \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown & / \\ & N(CH_2 \cdot CN) \cdot CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Jodacetonitril auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* 41, 2141). — Krystalle (aus Äther). F: 68°.

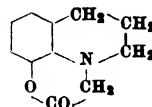
3(?)-Brom-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin C_9H_9ONBr , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 3.Bz.Tribrom-6-oxy-chinolin mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (SRPEK, *M.* 10, 717). — $C_9H_9ONBr + HCl$. Nadeln. F: 238° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißem Benzol und Xylol, schwer löslich in Eisessig.

4. 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin C_9H_9ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 8-Oxy-chinolin mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad (BEDALL, O. FISCHER, *B.* 14, 1368). — Prismen oder Blättchen (aus Benzol). F: 121—122°; sublimiert, vorsichtig erhitzt, in H_2O Nadeln; schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol (B., F.). — Liefert auf Zusatz von Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure 1-Nitroso-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (B., F.). Reagiert mit Methyljodid unter Bildung von 1-Methyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (O. FISCHER, *B.* 16, 714). Beim Erhitzen von 2 Mol 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit 1 Mol Äthylbromid im Rohr auf 150° entsteht



1.1'-Äthylen-bis-[8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin] (F., KOHN, *B.* 19, 1047). Beim Erhitzen mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung auf 100—110° im Rohr erhält man Kairokoll (s. u.) (F.). — Pharmakologische Wirkung: F. — Die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelrotbraun (B., F.). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid eine intensiv rote Lösung (F.). — Hydrochlorid. Krystalle (F.). — Zinnchlorid-Doppelsalz. Blättchen oder Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. Färbt sich am Licht gelblich (F.).

Kairokoll $C_{11}H_{11}O_2N$, besitzt vielleicht nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2 Mol 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit 1 Mol Chloressigsäure im Rohr auf 100—110° (O. FISCHER, *B.* 16, 718). — Nadeln (aus Ligroin). F: 66°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther.



8-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \backslash \quad / \\ NH \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \cdot B.$

Bei der Reduktion von 8-Methoxy-chinolin mit Zinn und Salzsäure (BEDALL, O. FISCHER *B.* 14, 2571). — Süßlich, beim Erhitzen stechend riechendes Öl; schwerer als Wasser; merklich löslich in warmem Wasser (B., F.). — Liefert mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure 1-Nitroso-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (B., F.). — Pharmakologische Wirkung: F., *B.* 16, 719. — Gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine intensiv rote Färbung, die beim Erhitzen allmählich verschwindet (B., F.). — $C_{10}H_{13}ON + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther) (B., F.). — Chloroplatinat. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser (B., F.). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser (B., F.).

8-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \backslash \quad / \\ NH \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \cdot B.$

Man reduziert 8-Äthoxy-chinolin mit Zinn und Salzsäure (O. FISCHER, *B.* 16, 718). — Kp_{716} : 275—276° (F.). — Liefert mit Brom in Chloroform unter Kühlung x-Brom-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (F., RENOUE, *B.* 17, 760). Mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure erhält man 1-Nitroso-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (F.). Bei der Einw. von Methyljodid bei 50—60° entsteht 1-Methyl-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (F.). — Hydrochlorid. Prismen (aus Salzsäure). Ziemlich schwer löslich in Salzsäure (F., R.). — Pikrat. Orange gelbe Prismen (aus 75%igem Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (F., R.).

1-Methyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{13}ON = HO \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ \backslash \quad / \\ N(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \cdot B.$

B. Aus 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin bei vorsichtigem Erwärmen mit Methyljodid (O. FISCHER, *B.* 16, 714; D. R. P. 21150; *Frdl.* 1, 177), beim Erhitzen mit Methylbromid auf 100—110° unter Druck oder bei der Einw. von Methanol auf das Hydrochlorid bei 160° bis 180° (F., *B.* 16, 715). — Tafeln (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFFER, *B.* 16, 714; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 791). F: 114°; leicht löslich in Benzol, warmem Alkohol und Methanol, schwer in Wasser; leicht löslich in Alkalilaugen (F.). Starke Base (F.). — Beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad entsteht 1.1-Dimethyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumjodid (F., KOHN, *B.* 19, 1041). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 130° im Rohr 1-Methyl-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (F., K.). Umsetzung mit Benzylchlorid: F., K. — Das Hydrochlorid wirkt antipyretisch (F.). — Gibt in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit einen rotgelben Farbstoff (F.). Färbt sich in alkoh. Lösung mit wenig Eisenchlorid tiefbraun unter Abscheidung eines braunen Niederschlags (F.). Das Hydrochlorid wird in wäßrig-alkoholischer Lösung durch schwache Oxydationsmittel wie Chloranil bläulichrot gefärbt (F.). — $C_{10}H_{13}ON + HCl + H_2O$ (Kairin). Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (HAU., *B.* 16, 716; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 791). Leicht löslich in Wasser (F.). — Pikrat. Grüngelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser (F.).

1-Methyl-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{15}ON =$

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ \backslash \quad / \\ N(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} \cdot B.$ Man erhitzt das Natriumsalz des 1-Methyl-8-oxy-1.2.3.4-

tetrahydro-chinolins mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 130° (O. FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1043). Beim Destillieren von 1.1-Dimethyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumjodid mit Ätzkali (F., K., *B.* 19, 1041). — Hellgelbes Öl. Kp: 256—258° (unkorr.). Färbt sich mit Eisenchlorid in verd. Schwefelsäure rosa. Mit Natriumnitrit in schwach saurer Lösung entsteht eine carminrote Färbung; beim Aufbewahren scheidet sich ein gelber Farbstoff ab. — $C_{11}H_{15}ON + H_2SO_4$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{11}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. F: 199° (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser.

1 - Methyl - 8 - äthoxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{11}H_{17}ON =$

$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus 8-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Methyljodid bei 50—60° (O. FISCHER, B. 16, 718). — Hellgelbes Öl. Kp_{716} : 269—270°. — Pharmakologische Wirkung: F. — Die Salze sind krystallinisch, meist zerfließlich und sehr leicht löslich.

1.1 - Dimethyl - 8 - oxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}O_2N =$

$HO \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$. — Jodid $C_{11}H_{18}ON \cdot I$. B. Man erhitzt 1-Methyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (O. FISCHER, KOHN, B. 19, 1041). Prismen (aus Methanol). F: 215—216°. Destilliert fast unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Methanol, leicht in Wasser. Beim Erhitzen mit Ätzkali erhält man 1-Methyl-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

1.1 - Dimethyl - 8 - methoxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{19}O_2N =$

$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$. B. Das Jodid erhält man beim Erwärmen von 1-Methyl-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Methyljodid in Methanol (O. FISCHER, KOHN, B. 19, 1043). — Sehr hygroscopisch. Reagiert stark alkalisch. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol und Methanol. — Zerfällt beim Destillieren der wäbr. Lösung in 1-Methyl-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Methanol. Das Jodid destilliert beim Erhitzen mit Ätzkali unzersetzt. — Jodid $C_{11}H_{18}ON \cdot I$. Prismen (aus Methanol). F: 175°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Methanol und Chloroform. — $2C_{11}H_{18}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. F: 200° (Zers.). — Carbonat. Krystalle (aus Wasser).

1 - Äthyl - 8 - oxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{11}H_{19}ON = HO \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{C}_2H_5) \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$.

B. Man erhitzt 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Äthyljodid auf 50—60° oder besser mit Äthylbromid auf 120° im Rohr (O. FISCHER, B. 16, 717). — Tafeln oder Blättchen (aus Äther oder Ligroin). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, B. 17, 757; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 792). F: 76° (F.). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (O. FISCHER, RENOUE, B. 17, 756). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Methanol und Äther, ziemlich schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser (F.). — Leicht oxydierbar; zersetzt sich daher in alkal. Lösung beim Schütteln an der Luft unter Abscheidung schwarzer Flocken (F., R.). Die alkoh. Lösung färbt sich mit einer Spur Eisenchlorid dunkelbraun; die wäbr. Lösung des Hydrochlorids wird durch wenig Eisenchlorid violett, durch mehr Eisenchlorid tiefbraun gefärbt (F., R.). Aus einer neutralen, wäbrigen Lösung des Hydrochlorids fällt nach Zugabe von Kaliumdichromat ein dunkelvioletter Farbstoff aus; Natriumnitrit liefert mit einer angesäuerten Lösung der Base einen intensiv gelben Farbstoff (F., R.). — $C_{11}H_{19}ON + HCl$ (Kairin A). Rhombische oder monokline (?) Prismen (aus Wasser) (HAU., B. 17, 758; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 792). Leicht löslich in Wasser; schwer löslich in Salzsäure (F., R.).

1 - Äthyl - 8 - äthoxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{13}H_{21}ON =$

$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{C}_2H_5) \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$. B. Man erhitzt 8-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Äthylbromid im Rohr auf 120—130° (O. FISCHER, RENOUE, B. 17, 760). Bei der Destillation von 1.1-Diäthyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumjodid mit Ätzkali (F., KOHN, B. 19, 1044). — Blättchen (aus 90%igem Alkohol). F: 33°; Kp_{716} : 266—268° (F., R.); Kp : 269° bis 271° (unkorr.) (F., K.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer in Wasser (F., R.). — Liefert mit Brom in Chloroform unter Kühlung 1-Äthyl-x-brom-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (F., R.). Beim Behandeln mit Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure erhält man 1-Äthyl-x-dinitro-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (F., K., B. 19, 1048). — Pikrat. Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol und Wasser (F., R.).

1 - Äthyl - 8 - acetoxy - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin $C_{13}H_{21}O_2N =$

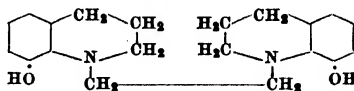
$CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{C}_2H_5) \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$. B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 1-Äthyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (O. FISCHER, KOHN, B. 19, 1046). — Prismen (aus Äther). F: 63—64°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Äther. — Zersetzt sich in alkoh. Lösung schon beim Aufbewahren an der Luft. Wird durch Alkalien oder Säuren leicht verseift.

1.1-Diäthyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{21}O_2N =$
 $HO \cdot C_2H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ N(C_2H_5)_2(OH) & \cdot & CH_2 \end{matrix}$. — Jodid $C_{18}H_{20}ON \cdot I$. *B.* Aus 1-Äthyl-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Äthyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad (O. FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1044). Prismen (aus Alkohol). *F*: 160°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Methanol. Liefert beim Destillieren mit Ätzkali 1-Äthyl-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

1.1-Diäthyl-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{24}O_2N =$
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ N(C_2H_5)_2(OH) & \cdot & CH_2 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von 1-Äthyl-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Äthyljodid in Alkohol; die freie Base erhält man durch Umsetzung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd (O. FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1045). — Sehr hygroskopisch. — Zerfällt beim Destillieren der wäbr. Lösung in 1-Äthyl-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Alkohol. — Jodid $C_{18}H_{24}ON \cdot I$. Prismen (aus Alkohol + Äther). *F*: 136–137°. Sehr leicht löslich in Wasser, Methanol und Alkohol. — $2C_2H_5H_{24}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. *F*: 183° (Zers.).

1-Acetyl-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{18}H_{17}O_2N =$
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ N(CO \cdot CH_3) & \cdot & CH_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 8-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Acetanhydrid (O. FISCHER, RENOUP, *B.* 17, 759). — Öl. *Kp*: 307°. Wird beim Kochen mit konz. Mineralsäuren leicht verseift.

1.1'-Äthylen-bis-[8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin] $C_{20}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit 1 Mol Äthylenbromid im Rohr auf 150° (O. FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1047). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 233°. Löslich in Benzol und Chloroform, siedendem Alkohol, Methanol und Ligroin, unlöslich in Wasser; unlöslich in wäbr. Alkalien; löst sich in verd. Mineralsäuren erst beim Erwärmen. — Das saure, schwefelsaure Salz wirkt schwächer antipyretisch als Kairin. — Gibt mit Natriumnitrit in saurer Lösung einen gelben Niederschlag, mit konz. Salpetersäure eine carminrote, mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine violette bis braunrote Färbung. — Natriumsalz. Krystalle. Zerfällt in wäbr. Lösung unter Abscheidung der freien Base. — Hydrochlorid. Prismen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Methanol. — Saures Sulfat. Krystalle. Zerfällt in wäbr. Lösung unter Abscheidung der freien Base.



1-Nitroso-8-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_9H_9O_2N_2 = HO \cdot C_2H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ N(NO) & \cdot & CH_2 \end{matrix}$.

B. Man gibt Natriumnitrit zu einer kalten Lösung von 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in verd. Schwefelsäure (BEDALL, O. FISCHER, *B.* 14, 1369). — Gelbliche Tafeln (aus Petroläther). *F*: 67–68°. Etwas löslich in Wasser, sehr leicht in verd. Alkalilauge. — Wird beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig in 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin zurückverwandelt. — Löst sich in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe unter Entwicklung von salpetriger Säure.

1-Nitroso-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{11}O_2N_2 =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ N(NO) & \cdot & CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 8-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit in der Kälte (BEDALL, O. FISCHER, *B.* 14, 2572). — Gelbliche Prismen (aus Ligroin). *F*: 80°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und Alkohol, schwerer in Ligroin. — Färbt sich mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure carminrot unter Entwicklung von salpetriger Säure.

1-Nitroso-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{14}O_2N_2 =$
 $C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5 \cdot \begin{matrix} CH_2 & - & CH_2 \\ | & & | \\ N(NO) & \cdot & CH_2 \end{matrix}$. *B.* Aus 8-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in verd. Schwefelsäure und Natriumnitrit (O. FISCHER, *B.* 16, 718). — Gelbliche Prismen (aus Methanol). *F*: 113° (O. FISCHER, RENOUP, *B.* 17, 759). — Löst sich in konz. Salzsäure mit dunkelroter Farbe (*F*.).

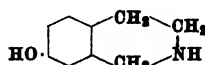
x-Brom-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{14}ONBr = HNC_2H_5Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 8-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Brom in Chloroform unter Kühlung (O. FISCHER, RENOUP, *B.* 17, 760). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Triklin pinakoidal

(HAUSHOFER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 784). F: 44,5°. — Zersetzt sich bei ca. 150° explosionsartig unter Bildung von 8-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und anderen Produkten. Liefert mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure ein Nitrosamin (gelbliche Blättchen; F: 86°). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 107—108°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-Äthyl- α -brom-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{19}ONBr = C_2H_5 \cdot NC_2H_4Br \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus 1-Äthyl-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Brom in Chloroform unter Kühlung (O. FISCHER, RENOUR, *B.* 17, 762). Bei der Einw. von Äthylbromid auf α -Brom-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin bei 120—130° (F., R.). — Monoklin prismatisch (HAUSHOFER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 792). F: 35°. Ist teilweise unzersetzt destillierbar. — Liefert mit Natriumnitrit in saurer Lösung einen mit Soda fällbaren Farbstoff (braune Krystalle; F: 85—86°). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 174°.

1-Äthyl- α,α -dinitro-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{17}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NC_2H_4(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus 1-Äthyl-8-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure (O. FISCHER, KOHN, *B.* 19, 1048). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 76—77°. Leicht löslich in konz. Säuren.

5. 7-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.



7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_{13}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_7$. B. Bei der Einw. von Natrium auf 7-Methoxy-isochinolin in siedendem Alkohol (FRITSCH, *A.* 286, 16). — Öl. Kp_{760} : 184—186°. D_4^{20} : 1,0987. n_D^{20} : 1,5638. Starke Base. — Hydrochlorid. F: 228—229°. — $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 202°.

7-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{15}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_7$. B. Bei der Einw. von Natrium auf 7-Äthoxy-isochinolin in siedendem Alkohol (FRITSCH, *A.* 286, 16). — Öl. Kp_{760} : 194—196°. D_4^{20} : 1,0916. n_D^{20} : 1,5523. — Hydrochlorid. F: 256°. — $2C_{11}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 218°.

2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_7$. B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-7-methoxy-isochinolinium-jodid mit Zinn und konz. Salzsäure (FRITSCH, *A.* 286, 16). — Öl. Kp_{760} : 179°. D_4^{20} : 1,0503. n_D^{20} : 1,5481. — Hydrochlorid. F: 201—202°. — $2C_{11}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 206°.

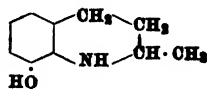
2-Methyl-7-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{13}H_{17}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_7$. B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-7-äthoxy-isochinolinium-jodid mit Zinn und konz. Salzsäure (FRITSCH, *A.* 286, 16). — Öl. Kp_{760} : 187—188°. D_4^{20} : 1,0255. n_D^{20} : 1,5389. — Liefert bei der Einw. von alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 5-Äthoxy-phthalonsäure-methylamid-(1) (Bd. X, S. 1019). — Hydrochlorid. F: 196—197°. — $2C_{13}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 209°.

2-Äthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{13}H_{17}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_7$. B. Beim Erhitzen von 2-Äthyl-7-methoxy-isochinolinium-jodid mit Zinn und konz. Salzsäure (FRITSCH, *A.* 286, 16). — Öl. Kp_{760} : 188—189°. D_4^{20} : 1,0352. n_D^{20} : 1,5415. — Hydrochlorid. F: 219—220°. — $2C_{13}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 184° bis 185°.

2-Äthyl-7-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{15}H_{19}ON = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_7$. B. Beim Erhitzen von 2-Äthyl-7-äthoxy-isochinolinium-jodid mit Zinn und konz. Salzsäure (FRITSCH, *A.* 286, 16). — Öl. Kp_{760} : 197—198°. D_4^{20} : 1,0309. n_D^{20} : 1,5417. — Hydrochlorid. F: 210—211°. — $2C_{15}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 170—171°.

4. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{13}ON$.

1. 8-Oxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Man reduziert 8-Oxy-chinaldin mit Zinn und Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, *B.* 17, 1706). — Flüssigkeit. Kp : 278—282°.

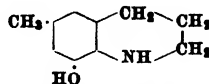


8-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin $C_{11}H_{15}ON = C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$

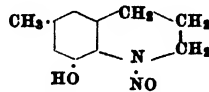
B. Man erwärmt 8-Methoxy-chinaldin mit Zinn und Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, B. 17, 1707; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 24317; *Frdl.* 1, 188). — Flüssigkeit. Kp: 270°; leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Methyljodid auf 100° 1-Methyl-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin. — Die Lösungen der Salze färben sich mit Eisenchlorid fuchsinrot. — $C_{11}H_{15}ON + HCl$. Krystallpulver. Sublimiert bei etwa 150°. Leicht löslich in Wasser.

1-Methyl-8-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin $C_{12}H_{17}ON = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3) - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$. B. Beim Erwärmen von 8-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin mit Methyljodid auf 100° (DOEBNER, v. MILLER, B. 17, 1708). — Flüssigkeit. Kp: 260–262°. — Gibt beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Zinkchlorid einen grünen Farbstoff. — $2C_{12}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

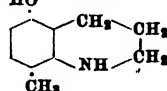
2-Oxy-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Man reduziert 8-Oxy-6-methyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (O. FISCHER, WILLMACK, B. 17, 442; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 29123; *Frdl.* 1, 184). — Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). F: 167–168° (Hö. Fa.). — Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol, sehr schwer in Wasser (Fr., W.). — Liefert beim Behandeln mit Äthylbromid oder beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Alkohol ein bei 87,5° schmelzendes Äthylderivat, das aus Äther in Nadeln kristallisiert (Hö. Fa.).



1-Nitroso-8-oxy-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 8-Oxy-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (O. FISCHER, WILLMACK, B. 17, 442). — Gelbe Nadeln (aus Methanol).



3-Oxy-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 5-Oxy-8-methyl-chinolin mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 29123; *Frdl.* 1, 185). — F: 157°.



2-Oxy-3.3-dimethyl-2.3-dihydro-indol, 2-Oxy-3.3-dimethyl-indolin $C_{10}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{OH}$.

2-Oxy-1.3.3-trimethyl-indolin $C_{11}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{OH}$. Vgl. 1.3.3-Trimethyl-indoleniniumhydroxyd, Bd. XX, S. 321.

2-Methoxy-1.3.3-trimethyl-indolin $C_{12}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. B. Bei der Destillation von 2-Oxy-1.1.3.3-tetramethyl-indoliniumjodid mit Ätzkali in Gegenwart von wenig Wasser (PICOININI, G. 27 I, 477). — Prismen oder Tafeln (aus Petroläther). F: 41°. Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen im Rohr mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 150° 1.3.3-Trimethyl-indolin (Bd. XX, S. 290). Verbindet sich mit Methyljodid schon in der Kälte. — $2C_{12}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 209–210° (Zers.). — Pikrat. Krystalle. F: ca 230°.

2-Oxy-1.1.3.3-tetramethyl-indoliniumhydroxyd $C_{12}H_{19}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_4 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{OH}$. — Jodid $C_{12}H_{19}ON \cdot I$. B. Bei 2-tägigem Aufbewahren einer Lösung von 1.3.3-Trimethyl-indoleniniumhydroxyd (Bd. XX, S. 321) in Methyljodid (PICOININI, G. 27 I, 476). Prismen (aus Alkohol). F: 165° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. Bei der Destillation mit Ätzkali in Gegenwart von wenig Wasser entsteht 2-Methoxy-1.3.3-trimethyl-indolin.

2-Methoxy-1.1.3.3-tetramethyl-indoliniumhydroxyd $C_{13}H_{21}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_4 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. — Jodid $C_{13}H_{21}ON \cdot I$. B. Aus 2-Methoxy-1.3.3-trimethyl-indolin und Methyljodid in der Kälte (PICOININI, G. 27 I, 480). Prismen (aus Alkohol). F: 183° bis 184°. Löslich in Wasser.

1-Phenyl-2-oxy-3.3-dimethyl-indolin $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{C}_6H_5) \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{OH}$. Vgl. 1-Phenyl-3.3-dimethyl-indoleniniumhydroxyd, Bd. XX, S. 322.

5. 2-Oxy-3.3-diäthyl-2.3-dihydro-indol, 2-Oxy-3.3-diäthyl-indolin

$$C_{13}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_2H_5)_2 \\ \diagdown NH \end{array} CH \cdot OH.$$

1-Methyl-2-oxy-3.3-diäthyl-indolin $C_{15}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_2H_5)_2 \\ \diagdown N(CH_3) \end{array} CH \cdot OH.$ Vgl. 1-Methyl-3.3-diäthyl-indoleniniumhydroxyd, Bd. XX, S. 328.

6. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{19}ON$.

1. 2-[2-Oxy-β-phenäthyl]-piperidin, α-[2-Oxy-phenyl]-β-[α-piperidyl]-äthan, 2'-Oxy-α-stilbazolin $C_{13}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}$. B. Man reduziert 2'-Oxy-α-stilbazol mit Natrium und heißem Alkohol (BUTTER, B. 23, 2699). — Krystalle (aus Ligroin). F: 93–94°.

2. 2-[4-Oxy-β-phenäthyl]-piperidin, α-[4-Oxy-phenyl]-β-[α-piperidyl]-äthan, 4'-Oxy-α-stilbazolin $C_{13}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{array}$

4'-Methoxy-α-stilbazolin $C_{14}H_{21}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 4'-Methoxy-α-stilbazol und Natrium in siedendem Alkohol (BIALON, B. 35, 2789). — Gelbliches Öl. — $C_{14}H_{21}ON + HCl$. Nadeln. F: 173°.

3. 4-Oxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin, Benzaldiacetonalkamin $C_{13}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$

a) Flüssige Form. B. Als einziges Reaktionsprodukt bei der elektrolytischen Reduktion von 2.2-Dimethyl-6-phenyl-piperidon-(4) in schwach alkalischer Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95623; C. 1898 I, 647; Frdl. 5, 796). Entsteht neben der festen Form bei der Reduktion von 2.2-Dimethyl-6-phenyl-piperidon-(4) mit Natriumamalgam in schwach sauer gehaltener Lösung (Ch. F. SCH., D. R. P. 95622; C. 1898 I, 1048; Frdl. 5, 781; vgl. E. FISCHER, B. 16, 2237; 17, 1797). — Flüssigkeit.

b) Feste Form. B. s. o. beim Isomeren. — Krystalle (aus Petroläther). F: 68° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95622; C. 1898 I, 1048; Frdl. 5, 781).

4-Benzoyloxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin, O-Benzoyl-benzaldiacetonalkamin $C_{20}H_{23}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. Konfigurative Zugehörigkeit unbestimmt. — B. Man erhitzt ein Gemisch der Hydrochloride der beiden stereoisomeren 4-Oxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidine mit Benzoylchlorid auf 125° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 90069; C. 1897 I, 352; Frdl. 4, 1216). — Prismen (aus Ligroin). F: 94°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Ligroin. — Verbindet sich mit Säuren zu neutral reagierenden Salzen.

4-p-Toluyloxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin, O-p-Toluyloxy-benzaldiacetonalkamin $C_{21}H_{25}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. Konfigurativ der festen Form des 4-Oxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidins zugehörig(?). — B. Beim Erhitzen von festem (?) 4-Oxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin mit p-Tolylchlorid (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 97009; C. 1898 II, 237; Frdl. 5, 787). — F: 78–80°.

4-Cinnamoyloxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin, O-Cinnamoyl-benzaldiacetonalkamin $C_{23}H_{27}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. Konfigurativ der festen Form des 4-Oxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidins zugehörig(?). — B. Beim Erhitzen von festem (?) 4-Oxy-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin mit Zimtsäurechlorid (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 97009; C. 1898 II, 237; Frdl. 5, 787). — F: 118–119°.

6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

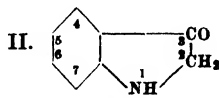
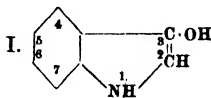
1. Oxy-Verbindungen C_8H_7ON .

1. 2-Oxy-indol (Oxindol) $C_8H_7ON = C_6H_4 \begin{array}{c} CH \\ \diagdown NH \end{array} C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2-Oxo-indolin, Syst. No. 3183.

Schweflige Säure - mono - [1 - methyl - indolyl - (2) - ester] $C_8H_7O_2NS =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(CH}_3\text{)} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2\text{H}$. Diese Formulierung wurde eine Zeitlang (vgl. HINSBERG, B. 41, 1368) für 1-Methyl-indol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) angenommen.

2. **2-Oxy-indolenin (Oxindol)** $C_8H_7ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$ ist desmotrop mit 2-Oxo-indolin, Syst. No. 3183.

3. **3-Oxy-indol** bzw. **3-Oxo-2,3-dihydro-indol**, **3-Oxo-indolin** C_8H_7ON , Formel I bzw. II, **Indoxyl**. V. Findet sich als Glykosid („Pflanzenindican“, Syst. No. 4753 E) in den „indigoführenden“ Pflanzen (SCHONCK, J. 1855, 659; MARCHLEWSKI, RADCLIFFE, C. 1898 II, 203; HAZEWINKEL, Ch. Z. 24, 409). Über das Vorkommen im Harn als Indoxylschwefelsäure („Harnindican“) s. S. 71; neben Indoxylschwefelsäure findet sich im Harn zuweilen eine leichter spaltbare Verbindung des Indoxyls (Indoxylglykuronsäure?) (BAUMANN, H. 1, 68; HOPPE-SEYLER, H. 7, 425; P. MAYER, NEUBERG, H. 20, 272).



B. Beim Kochen von o-Nitro-phenylacetylen mit Ammoniumdisulfid und Behandeln der entstandenen Sulfidverbindung mit Zinkstaub und Ammoniak (BAEYER, B. 15, 56). Aus β -Anilino-äthylalkohol, β -Äthylanilino-äthylalkohol oder Bis-[β -oxy-äthyl]-anilin bei der Alkalischemelze (BASF, D. R. P. 171172; C. 1906 II, 386; Frdl. 8, 412). In geringer Menge beim Schmelzen von N-Phenyl-glycin mit Kaliumhydroxyd (HEUMANN, B. 23, 3044; D. R. P. 54626; Frdl. 2, 100; vgl. LILIENTHAL, D. R. P. 166447; C. 1906 I, 618); mit besserer Ausbeute verläuft die Reaktion bei niedrigerer Temperatur, z. B. bei Anwendung von wasserfreiem Ätzkali + Ätznatron und Zusatz von Calciumoxyd (BASF, D. R. P. 179933; C. 1907 I, 383; Frdl. 8, 413), am besten beim Schmelzen mit Natriumamid (Gold- und Silberscheideanstalt, D. R. P. 137955, 180394; C. 1903 I, 110; 1907 I, 519; Frdl. 6, 567; 8, 408). Indoxyl entsteht ferner aus N-Phenyl-glycin bzw. dessen Alkaliverbindungen beim Erhitzen — evtl. in Gegenwart von Ätzalkalien oder Alkalicyaniden — mit Alkali- oder Erdalkalimetallen (Höchstes Farb., D. R. P. 163039; C. 1905 II, 1140; Frdl. 8, 404; LILIENTHAL, D. R. P. 179759, 189021, 195352; C. 1907 I, 435; 1908 I, 76, 1347; Frdl. 8, 419, 1363, 1364), mit Alkalihydriden (H. F., D. R. P. 166974; C. 1906 I, 720), mit Alkali- und Erdalkalioxyden (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 165691; C. 1906 I, 514; Frdl. 8, 415; Gold- und Silberscheideanstalt, D. R. P. 142700; C. 1903 II, 271; Frdl. 7, 265; BASF, D. R. P. 212845, 215049; C. 1906 II, 945, 1604; Frdl. 9, 513, 514), mit Magnesiumnitrit (H. F., D. R. P. 166213; C. 1906 I, 617; Frdl. 8, 406), mit Calciumcarbid (H. F., D. R. P. 166214; C. 1906 I, 617; Frdl. 8, 407) oder mit Natriumäthylat (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 138903; C. 1903 I, 549; Frdl. 7, 264). Beim Erhitzen von N-Phenyl-N-acetyl-glycin mit Aluminiumchlorid unter Luftabschluß (BASF, D. R. P. 188436; C. 1906 I, 75; Frdl. 9, 514). Beim Schmelzen von Phenylglycyl-phenylglycin mit Natriumamid oder Ätzalkalien oder Kaliumcyanid (Gold- und Silberscheideanstalt, D. R. P. 141749; C. 1903 I, 1323; Frdl. 6, 1316). Beim Erhitzen von Salzen der N-Methyl-anthranilsäure oder der N-Methyl-N-formyl-anthranilsäure mit Ätzalkalien und Natriumamid (H. F., D. R. P. 137208, 139393, 145601; C. 1903 I, 110, 745; II, 1225; Frdl. 7, 268, 269). Aus 2-[β -Oxy-äthylamino]-benzoesäure bei der Alkalischemelze (BASF, D. R. P. 171172; C. 1906 II, 386; Frdl. 8, 411). Indoxyl entsteht aus Phenylglycin-o-carbonsäure durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit 2 Tln. Kaliumhydroxyd auf 280—290° (BASF, D. R. P. 85071; Frdl. 4, 1032) oder durch Erhitzen mit wasserhaltigen Ätzalkalien unter vermindertem Druck bis auf 250° (BASF, D. R. P. 152548; C. 1904 II, 625; Frdl. 7, 267), ferner durch Erhitzen des Kaliumsalzes mit Bariumoxyd auf 250° (Gold- und Silberscheideanstalt, D. R. P. 142700; C. 1903 II, 271; Frdl. 7, 265) oder mit Ätzalkalien und Calciumcarbid (H. F., D. R. P. 166214; C. 1906 I, 617; Frdl. 8, 407); zweckmäßig erhitzt man das Natriumsalz mit 2 Tln. Natriumamid auf 250° (Go.- u. Silb., D. R. P. 137955; C. 1903 I, 110; Frdl. 6, 567). Indoxyl erhält man beim Erhitzen von 2-Cyan-anilinoessigsäure mit wäsr. Alkalien (KALLE & Co., D. R. P. 206903; C. 1909 I, 807; Frdl. 9, 516). Über die Bildung von Indoxyl aus Anthranilsäure-N,N-diessigsäure vgl. BASF, D. R. P. 128955, 168292; C. 1903 I, 690; 1906 I, 1121; Frdl. 8, 560; 8, 410; vgl. VORLÄNDER, MUMME, B. 33, 3182. Bildet sich aus 2-Glykoloylamino-benzoesäure (Höchstes Farb., D. R. P. 153577; C. 1904 II, 679; Frdl. 7, 270) und anscheinend aus N,N'-Äthylen-di-anthranilsäure (FRÄNKEL, SPIRO, B. 23, 1687; D. R. P. 83056; Frdl. 4, 1031) beim Schmelzen mit Ätzkali. Indoxyl tritt als Zwischenprodukt bei der Oxydation des Indols zu Indigo auf (PORCHER, Bl. [4] 5, 527). Entsteht aus Indoxylsäure beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, beim Kochen mit Wasser (BAEYER, B. 14, 1744; BASF, D. R. P. 17656; Frdl. 1, 135) oder besser beim Erwärmen mit der 20-fachen Menge Wasser auf 70—80° (VORLÄNDER, DRESCHER, B. 34, 1856;

35, 1702; D. R. P. 131400; C. 1903 I, 1343; *Frdl.* 6, 551). Beim Schmelzen von Indigo mit Kaliumhydroxyd (HEUMANN, BACHOFEN, B. 26, 225). Bei der Reduktion von isatogen-schwefeliger Säure (erhältlich aus 2-Nitro-phenylpropionsäure und Disulfiten) mit Zinkstaub und Ammoniak (BANY., B. 15, 56). Indoxyl erhält man aus 1-Phenyl-hydantoin (Syst. No. 3587) durch Schmelzen mit Ätzalkalien unter Zusatz von Natriumamid (Höchstes Farbw., D. R. P. 132477; C. 1902 II, 173; *Frdl.* 6, 568) oder von Alkali- bezw. Erdalkalimetallen (H. F., D. R. P. 163039; C. 1905 II, 1140; *Frdl.* 8, 404) oder durch Erhitzen mit Bariumoxyd auf 250° (Gold- und Silberscheideanstalt, D. R. P. 142700; C. 1903 II, 271; *Frdl.* 7, 265). Beim Erhitzen von 3-Methyl-anthranil (Syst. No. 4195) (BAMBERGER, ELGER, B. 36, 1624).

Darst. Über die technische Darstellung von Indoxyl als Zwischenprodukt bei der Indigo-fabrikation vgl. G. COHN in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. VI [Berlin-Wien 1930], S. 240.

Physikalische Eigenschaften. Hellgelbe Prismen. F: 85° (VORLÄNDER, DRESCHER, B. 34, 1856; 35, 1702). Ist beim Erhitzen für sich oder mit überhitztem Wasserdampf (105° bis 110°) unter teilweiser Zersetzung flüchtig; der Dampf riecht fäkalartig (V., D., B. 35, 1702). Leicht löslich in Aceton, löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Petroläther (V., D., B. 35, 1702). Die Lösung in Wasser ist gelb und fluoresciert grün; auf Zusatz von Kalilauge oder Salzsäure verschwindet die Fluoreszenz (V., D., B. 35, 1702).

Chemisches Verhalten. Indoxyl wird in ammoniakalischer oder alkalischer Lösung durch Luft zu Indigo oxydiert (BANYER, B. 14, 1744; BASF, D. R. P. 17656; *Frdl.* 1, 135); daneben entstehen geringe Mengen Indirubin (THOMAS, BLOXAM, PERKIN, Soc. 95, 842; *Pr.*, Soc. 95, 847). Bei unvollkommener Luftoxydation sowie beim Erhitzen mit Indigo in alkal. Lösung erhält man Indigweiß (BASF, D. R. P. 164509; C. 1905 II, 1753; *Frdl.* 8, 452). Wasserstoffperoxyd oxydiert zu Indigo (PORCHER, *Bl.* [4] 5, 527, 532). Beim Behandeln von Indoxyl mit Eisenchlorid und Salzsäure erhält man Indigo (BAUMANN, TIEMANN, B. 13, 413; BANY., B. 14, 1744); mit Eisenchlorid allein entsteht eine weiße, amorphe Substanz, die bei Berührung mit Salzsäure in Indigo übergeht (BANY., B. 14, 1744). Bei Einw. starker Oxydationsmittel in der Wärme, z. B. beim Kochen mit Braunstein und verd. Natronlauge entsteht Isatin (BASF, D. R. P. 107719; C. 1900 I, 1112; *Frdl.* 5, 397). Durch Natriumamalgam oder Zinkstaub wird Indoxyl in warmer alkalischer Lösung zu Indol reduziert (VORLÄNDER, APPELT, B. 37, 1134). Einw. von Brom führt anscheinend zu 2.4.6-Tribrom-anilin (BAUMANN, TIEMANN, B. 12, 1192). Über Bromierungsprodukte des Indoxyls und ihre Umwandlung in bromierten Indigo vgl. BASF, D. R. P. 131401, 132266; C. 1903 I, 1344; II, 173; *Frdl.* 6, 590, 591. Beim Behandeln mit salpetriger Säure erhält man N-Nitroso-indoxyl (S. 73) (BANY., B. 16, 2190). Indoxyl ist beständig gegen konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure (BANY., B. 14, 1744). Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure eine rote, amorphe Substanz (BAU., TIEM., B. 13, 413, 415; BANY., B. 14, 1745). Gibt mit Natriumtetrasulfid in alkoholisch-alkalischer Lösung β -Thioisatin (?) (Syst. No. 3206) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 210343; C. 1909 II, 81; *Frdl.* 9, 520). Beim Behandeln einer konzentrierten Lösung von Indoxyl in Kalilauge mit Kaliumpyrosulfat erhält man indoxylschwefelsaures Kalium (BANY., B. 14, 1745). Indoxyl gibt mit Oxyhydrochinon in alkal. Lösung die Laktonverbindung eines Beizenfarbstoffs (Höchstes Farbw., D. R. P. 177295; C. 1906 II, 1799; *Frdl.* 8, 438). Liefert mit Formaldehyd (JAFFÉ, B. 35, 2896 Anm. 2) bezw. Acetaldehyd und HCl (BANYER, B. 16, 2196) krystallinische Niederschläge. Mit 4-Nitro-benzaldehyd in saurer Lösung entsteht 2-[4-Nitro-benzal]-indoxyl (Syst. No. 3188) (BANY., B. 16, 2199). Indoxyl kondensiert sich mit Acenaphthenchinon in sodaalkalischer Lösung (GROS, B. 41, 3332; Basler Chem. Fabr., D. R. P. 206647; C. 1909 I, 1210; *Frdl.* 9, 609) oder in warmem Eisessig (BEEDZIK, FRIEDLAENDER, M. 29, 385) zu [Acenaphthen-(1)]-[indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3230). Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf Indoxyl oder seine wäßrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht N-Acetyl-indoxyl (S. 72), während in wäßrig-alkalischer Lösung O-Acetyl-indoxyl (S. 71) gebildet wird (VORLÄNDER, DRESCHER, B. 34, 1857; D. R. P. 131400; C. 1902 I, 1343; *Frdl.* 6, 553). Beim Kochen von Indoxyl mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man O,N-Diacetyl-indoxyl (V., D., B. 34, 1858; D. R. P. 133146; C. 1902 II, 491; *Frdl.* 6, 555). Indoxyl gibt mit 2-Nitro-phenylpropionsäure in konz. Schwefelsäure in der Kälte sofort Indoin (Bd. IX, S. 637), in Soda-Lösung beim Erwärmen Indigo (BANY., B. 14, 1745). Liefert in saurer Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid 2-Benzolazo-indoxyl (Isatin- α -phenylhydrazon) (Syst. No. 3448) (BANY., B. 16, 2190; BAMBERGER, ELGER, B. 36, 1625; HELLER, B. 40, 1298), mit p-Diasobenzolsulfonsäure eine Verbindung $C_{14}H_{11}O_4N_2S$ (S. 71) (HEUMANN, BACHOFEN, B. 26, 226). Kondensiert sich mit 2.2-Dibrom-3-oxo-dihydrothionaphthen zu [Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{S} \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}_6H_4$ (Syst. No. 4298) (FRIEDLAENDER, B. 41, 776; vgl. BASF,

D. R. P. 205002; C. 1909 I, 604; *Frdd.* 9, 604), mit Thionaphthenchinon zu [Thionaphthen-(3)]-[indol-(2)]-indigo $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} > C:C < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagdown \text{C}_6H_4 \end{smallmatrix} > S$ (Syst. No. 4298) (BEZDZIK, *Fr.*, M. 29, 375; vgl. BASF, D. R. P. 204602; C. 1909 I, 235; *Frdd.* 9, 602), mit Isatin zu Indirubin $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} > C:C < \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagdown \text{C}_6H_4 \end{smallmatrix} > NH$ (Syst. No. 3599) (BAEY., B. 14, 1745; 16, 2200; BASF, D. R. P. 17656; *Frdd.* 1, 136).

Analytisches. Indoxyl gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung (VORLÄNDER, DRESCHER, B. 34, 1857). Zum Nachweis von Indoxyl dient die Oxydation zu Indigo und die Kondensation mit Isatin zu Indirubin (BAEYER, B. 14, 1744; vgl. a. unten den Artikel Indoxylschwefelsäure. Zum Nachweis geringer Mengen eignet sich die Reaktion mit Benzoldiazoniumchlorid (S. 70); in sehr verd. Lösung entsteht damit eine gelbrote Färbung (BAEY., B. 16, 2190).

Verbindung $C_{14}H_{11}O_4N_2S$ („Indoxylazobenzolsulfonsäure“). B. Aus Indoxyl und p-Diazobenzolsulfonsäure in saurer Lösung (HEUMANN, BACHOFEN, B. 26, 226). — $KC_{14}H_{11}O_4N_2S$. Grünglänzende Krystallkrusten. Zersetzt sich oberhalb 230°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol mit brauner Farbe, leicht in Ammoniak und verd. Natronlauge mit dunkelroter Farbe. Absorptionsspektrum der Lösung: H., B.

Funktionelle Derivate und Substitutionsprodukte des Indoxyls.

3-Äthoxy-indol, Indoxyl-äthyläther $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} > CH$. B. Beim Erhitzen von 3-Äthoxy-indol-carbonsäure-(2) auf den Schmelzpunkt (BAEYER, B. 14, 1745). — Indolartig riechendes Öl. Ist mit Wasserdampf flüchtig (B., B. 14, 1745). — Liefert mit salpetriger Säure N-Nitroso-indoxyl-äthyläther (B., B. 14, 1745; 15, 781). Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan braunrot (B., B. 14, 1745). — Pikrat $C_{16}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Braune Nadeln (B., B. 14, 1745).

3-Acetoxy-indol, O-Acetyl-indoxyl $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} > CH$. B. Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf eine schwach alkalische Indoxyl-Lösung (VORLÄNDER, DRESCHER, B. 34, 1857; D. R. P. 131400; C. 1902 I, 1343; *Frdd.* 6, 553). — Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform. Unlöslich in Alkalien. — Gibt mit Natriumnitrit in Essigsäure O-Acetyl-N-nitroso-indoxyl. — Die Eisessig-Lösung wird beim Erwärmen mit wenig konz. Salpetersäure oder Bromwasser dunkelvioletrot.

3-Propionyloxy-indol, O-Propionyl-indoxyl $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} > CH$. B. Beim Schütteln einer alkal. Lösung von Indoxyl mit Propionsäure und Propionsäureanhydrid (VORLÄNDER, DRESCHER, D. R. P. 131400; C. 1902 I, 1343; *Frdd.* 6, 553). — F: 87°. Unlöslich in Alkalien.

3-Benzoyloxy-indol, O-Benzoyl-indoxyl $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6H_5) \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} > CH$. B. Beim Schütteln einer alkal. Indoxyl-Lösung mit Benzoylchlorid (VORLÄNDER, DRESCHER, D. R. P. 131400; C. 1902 I, 1343; *Frdd.* 6, 554). — Krystalle (aus Essigsäure). F: 101°. — Gibt mit salpetriger Säure O-Benzoyl-N-nitroso-indoxyl (S. 73). — Die Eisessig-Lösung gibt mit konz. Salpetersäure eine dunkelviolettblaune Färbung.

Schwefelsäure-mono-[indolyl-(3)-ester], Indoxylschwefelsäure, „Harnindican“ $C_8H_7O_4NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{OH}) \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} > CH$. V. und B. Findet sich als Kaliumsalz im normalen Harn von Menschen und Säugetieren (SCHUNCK, J. 1857, 564; HOPPE-SYLLER, J. 1863, 656; H. 8, 79). In größerer Menge im Harn von Hunden nach peroraler oder subkutaner Zufuhr von Indol (JAFFÉ, J. 1878, 942; BAUMANN, H. 1, 67; BAU., BEIBGER, H. 3, 254) sowie im Harn von Hunden oder Kaninchen nach Eingabe von o-nitro-phenylpropionsäurem Natrium (H.-S., H. 7, 405, 420). Über die biochemische Bildung von Harnindican vgl. O. v. FÜRTE, Lehrbuch der physiol. u. patholog. Chemie, Bd. II [Leipzig 1928], S. 127; L. PINCUSSEN in C. OPPENHEIMER'S Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Bd. V [Jena 1925], S. 552. — Das Kaliumsalz erhält man bei Einw. von $K_2S_2O_8$ auf eine warme Lösung von Indoxyl in Kalilauge (BANYER, B. 14, 1745; THESEN, H. 23, 23). — Isolierung aus Harn: H.-S., H. 7, 423. — Indoxylschwefelsäure ist in freiem Zustand nicht haltbar; am beständigsten ist sie in Form des Kaliumsalzes (BAU., TIEMANN, B. 12, 1099). —

$KC_6H_4O_4NS$. Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (BAU., BR., H. 3, 257). Beim trocknen Erhitzen des Salzes sublimiert Indigo (BAU., BR.; BAU., T., B. 12, 1101). Indigo entsteht auch, wenn man das Salz mit Eisenchlorid und konz. Salzsäure versetzt und gelinde erwärmt (BAU., BR.; BAU., T., B. 12, 1101; 12, 413). Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat in verdünnter wässriger Lösung erhält man Anthranilsäure und Kaliumsulfat (BAU., T., B. 12, 1193). Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure bzw. beim Erhitzen mit Wasser auf 120° erfolgt Spaltung in $KHSO_4$ und Indoxyl bzw. dessen rotes Polymerisationsprodukt (BAU., BR.; BAU., T., B. 12, 1099). Beim Erhitzen in alkal. Lösung auf 160 — 170° tritt keine Zersetzung ein (BAU., BR.; BAU., T., B. 12, 1100). Beim trocknen Erhitzen mit Bariumhydroxyd entweicht Anilin (BAU., T., B. 12, 1193).

Analytisches. Die Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von Indoxylschwefelsäure sind zusammengestellt in C. NEUBERG, *Der Harn*, Bd. I [Berlin 1911], S. 727, 904, 906; F. HOPPE-SEYLER, H. THIERFELDER, *Handbuch der physiolog. u. patholog.-chem. Analyse*, 9. Aufl. [Berlin 1924], S. 721; W. WEISE in *ABDERHALDEN'S Handbuch der biolog. Arbeitsmethoden*, IV. Abt., Tl. 5 [Berlin-Wien 1931], S. 773. — Nachweis im Harn. Man fällt den zu untersuchenden Harn mit einem geringen Überschuß von 20%iger Bleiacetatlösung, schüttelt das Filtrat mit dem gleichen Vol. rauchender Salzsäure, die in 1 l 2—4 g Eisenchlorid enthält und nimmt den entstandenen Indigo in Chloroform auf (OBERMAYER, *Wiener klinische Wochenschrift* 3 [1890], 176; vgl. MAYER, C. 1905 II, 1135; LAVALLE, *Ch. Z.* 30, 1251). Empfindlichkeit der Reaktion: ELLINGER, H. 41, 26. Als Oxydationsmittel eignet sich nach SALKOWSKI (H. 57, 520) besonders Kupfersulfat. Verschiedene Substanzen, die unter pathologischen Verhältnissen zuweilen im Harn auftreten, stören die Reaktion (GNEZDA, *C. r.* 136, 1406; MAILLARD, *C. r.* 136, 1472; vgl. a. KÜHN, C. 1901 I, 800). Zum Nachweis von Indican kann man auch 5 cm³ Harn mit 5 cm³ Isatin-Salzsäure (0,02 g Isatin in 1 l Salzsäure) versetzen und das entstandene Indigrot mit 2 cm³ Chloroform ausschütteln (BOUMA, H. 32, 82). — Zur quantitativen Bestimmung im Harn oxydiert man das Indican gewöhnlich mit Eisenchlorid oder Kupfersulfat enthaltender Salzsäure zu Indigo, den man entweder in Chloroform-Lösung colorimetrisch bestimmt (KRAUSS, H. 18, 172; ADRIAN, H. 19, 126; vgl. a. BEHRENDT, *Ch. Z.* 27, 1271) oder nach Überführung in Indigosulfonsäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung titriert (OBERMAYER, C. 1899 I, 68; H. 26, 427; WANG, H. 25, 406; 27, 135; 28, 576; BOUMA, H. 27, 348; 39, 356; ELLINGER, H. 38, 182; 41, 20; MAILLARD, H. 41, 437; SALKOWSKI, H. 42, 236; IMABUCHI, H. 60, 502; vgl. a. GROSSER, H. 44, 321; PORCHER, HEVIEUX, H. 39, 147; GRIMBERT, C. 1904 II, 1769). Man kann das Indican auch durch Behandeln mit Isatin und Salzsäure in Indigrot überführen und dieses colorimetrisch (VERUM, H. 45, 459) oder wie oben titrimetrisch bestimmen (BOUMA, H. 32, 84).

Doppelsalz aus indoxylschwefelsaurem Barium und chinäthonsaurem Barium $Ba(C_6H_4O_4NS)(C_{14}H_{17}O_8)$. Blätter und Spieße (aus Wasser) (HOPPE-SEYLER, H. 7, 424).

1-Benzyl-3-benzoyloxy-indol, N-Benzyl-indoxyl-benzyläther $C_{22}H_{19}ON$ = $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CH}$ von THESSEN, H. 23, 26 ist nach MADELUNG, B. 57 [1924], 243, 251 als 3-Oxo-2,2-dibenzyl-indolin (Syst. No. 3191) aufzufassen.

1-Acetyl-3-oxy-indol, N-Acetyl-indoxyl $C_{10}H_9O_3N$ = $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CH}$. B.

Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Indoxyl bei gewöhnlicher Temperatur (VORLÄNDER, DRESCHER, B. 34, 1857; D. R. P. 131400; C. 1902 I, 1343; *Frdd.* 6, 553). Beim Verseifen von O,N-Diacetyl-indoxyl mit Lösungen von Natriumsulfid oder sek. Natriumphosphat in der Wärme (BAYER & Co., D. R. P. 108761; C. 1900 II, 653; *Frdd.* 5, 941). — Nadeln oder Spieße (aus Wasser). F: 136° (V., D., B. 34, 1857). Löslich in Alkalien (V., D.). — Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid (V., D.).

1-Acetyl-3-acetoxy-indol, O,N-Diacetyl-indoxyl $C_{12}H_{11}O_5N$ = $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Beim Kochen von phenylglycin-o-carbonsaurem Natrium oder von N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 113240; C. 1900 II, 615; *Frdd.* 5, 940). Beim Kochen von Indoxyl mit Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, DRESCHER, B. 34, 1858; D. R. P. 133146; C. 1902 II, 491; *Frdd.* 6, 554). Aus O-Acetyl-indoxyl beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; aus N-Acetyl-indoxyl durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder durch

Schütteln einer Lösung in sehr verd. Kalilauge mit Essigsäureanhydrid (V., D., *B.* 34, 1857, 1858). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 82° (B. & Co.; V., D.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Aceton (B. & Co.). Unlöslich in kalter verdünnter Kalilauge (V., D.). — Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht Indoxynatrium (B. & Co.). Bei Einw. gelinder Verseifungsmittel, z. B. Natriumsulfit-Lösung erhält man N-Acetyl-indoxyl (B. & Co., D. R. P. 108761; *C.* 1900 II, 653; *Frdl.* 5, 941).

1-Propionyl-3-oxy-indol, N-Propionyl-indoxyl $C_{11}H_{11}O_2N =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(CO} \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Durch Behandeln von Indoxyl mit Propionsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (VORLÄNDER, DRESCHER, D. R. P. 131400; *C.* 1902 I, 1343; *Frdl.* 6, 553). — F: 128°. Löslich in Alkalien.

1-Benzoyl-3-oxy-indol, N-Benzoyl-indoxyl $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(CO} \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{CH}$.

B. Beim Erwärmen von Indoxyl mit Benzoesäureanhydrid (VORLÄNDER, DRESCHER, D. R. P. 131400; *C.* 1902 I, 1343; *Frdl.* 6, 554). — Krystalle (aus Alkohol), Tafeln (aus Essigester). F: 123° (V., D.), 133° (TUTIN, *Soc.* 97, 2518). Löslich in Alkalien (V., D.).

3-Oxy-indol-essigsäure-(1), Indoxyl-N-essigsäure $C_{10}H_9O_2N =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(CH}_3\text{, CO}_2\text{H)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Aus Anthranilsäure-N.N-diessigsäure bzw. ihrem Natriumsalz durch Kochen mit konz. Natronlauge, durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf 200—250° oder durch Kochen mit Acetanhydrid und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Soda-Lösung (BASF, D. R. P. 128955; *C.* 1902 I, 690; *Frdl.* 6, 559; vgl. VORLÄNDER, MUMME, *B.* 33, 3182). Beim Kochen von Indoxylsäure-N-essigsäure (Syst. No. 3337) in wäbr. Lösung (BASF). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). — F: 165° (Zers.); die wäbr. Lösung fluoresciert intensiv grün (BASF). — Beim Einleiten von Luft in die alkal. Lösung entsteht Indigo-diessigsäure-(1.1') (BASF).

1-Nitroso-3-oxy-indol, N-Nitroso-indoxyl $C_8H_8O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(NO)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Aus

Indoxyl und salpetriger Säure (BAEYER, *B.* 16, 2190). — Gelbliche Nadeln. — Bei gelindem Erwärmen mit Salzsäure entsteht Indigo.

1-Nitroso-3-äthoxy-indol, N-Nitroso-indoxyl-äthyläther $C_{10}H_{10}O_2N_2 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(O} \cdot C_2H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(NO)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Bei Einw. von salpetriger Säure auf Indoxyl-äthyläther (BAEYER, *B.* 14, 1745; 15, 781). — Gelbe Prismen (aus Äther). F: 84—85°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol; unlöslich in Alkalien (B., *B.* 15, 781). — Wird von Reduktionsmitteln in Indoxyl-äthyläther zurückverwandelt; liefert beim Erwärmen mit Salzsäure Indigo (B., *B.* 15, 781).

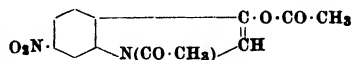
1-Nitroso-3-acetoxy-indol, O-Acetyl-N-nitroso-indoxyl $C_{10}H_9O_2N_2 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(NO)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Beim Zufügen von Natriumnitrit-Lösung zu einer Lösung von O-Acetyl-indoxyl in Eisessig (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* 34, 1857; D. R. P. 131400; *C.* 1902 I, 1343; *Frdl.* 6, 553). — Hellgelbe Nadeln. F: 83°. Unlöslich in kalten Alkalien. — Wird durch heiße Alkalien in Indoxyl übergeführt.

1-Nitroso-3-benzoyloxy-indol, O-Benzoyl-N-nitroso-indoxyl $C_{18}H_{13}O_2N_2 =$

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(O} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N(NO)} \end{smallmatrix} \text{CH}$. B. Beim Behandeln von O-Benzoyl-indoxyl mit salpetriger Säure (VORLÄNDER, DRESCHER, D. R. P. 131400; *C.* 1902 I, 1343; *Frdl.* 6, 554). — Hellgelbe Nadeln. F: 104°.

1-Acetyl-6-nitro-3-acetoxy-indol, O.N-Di-acetyl-6-nitro-indoxyl $C_{15}H_{13}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 5-Nitro-phenylglycin-carbonsäure-(2) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (SCHWARZ, *M.* 26, 1259). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin. Löslich in warmer Soda-Lösung mit dunkelgrüner, in konz. Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. — Wird durch konz. Schwefelsäure bei Luftzutritt in 6.6'-Dinitro-indigo verwandelt.



2. Oxy-Verbindungen C_8H_9ON .

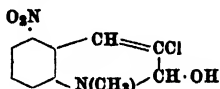
1. **2-Oxy-3,4-dihydro-chinolin (3,4-Dihydro-carbostyryl, Hydrocarbostyryl)** $C_8H_9ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ N = C \cdot OH \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin, Syst. No. 3183.

2. **Äthoxy-3,4-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_3 \\ N = C \cdot O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$. B. Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 2-Nitro-hydrozimtsäure-äthylester in alkal. Medium (FRIEDLAENDER, WEINBERG, B. 15, 2103). Beim Kochen von 2-Äthoxy-chinolin mit Natriumamalgam in Alkohol (FR., WEINBERG, B. 15, 1424). — Öl. Löst sich in verd. Mineralsäuren auf; die Lösung scheidet sofort 2-Oxy-3,4-dihydro-chinolin aus (FR., W., B. 15, 1424).

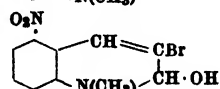
2. **2-Oxy-1,2-dihydro-chinolin, 1,2-Dihydro-carbostyryl** $C_8H_9ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:CH \\ NH \cdot CH \cdot OH \end{smallmatrix}$.

1-Cyan-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{10}H_9ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ N(CN) \cdot CH \cdot OH \end{smallmatrix}$. B. Bei Einw. von Bromcyan auf Chinolin in Gegenwart von Wasser (v. BRAUN, C. 1909 II, 1993; vgl. B. 33, 1439, 1440). — Nadeln (aus Benzol). F: 113° (v. B., C. 1909 II, 1993). — Spaltet beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Cyansäure, beim Behandeln mit konz. Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure Chlorocyan bezw. Bromcyan ab (v. B., C. 1909 II, 1993).

1-Methyl-3-chlor-5-nitro-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{10}H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 3-Chlor-5-nitro-chinolin-hydroxymethylat, Bd. XX, S. 374.



1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{10}H_9O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 3-Brom-5-nitro-chinolin-hydroxymethylat, Bd. XX, S. 375.



1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-methoxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{11}H_{11}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH=CBR \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. DECKER, B. 33, 1717; 36, 1205. — B.

Beim Auflösen von 1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-oxy-1,2-dihydro-chinolin (Bd. XX, S. 375) in heißem Methanol (CLAUS, D., J. pr. [2] 39, 310; D., J. pr. [2] 45, 184). — Gelblichbraune Kristalle (aus Methanol). Monoklin prismatisch (STUELMANN, Z. Kr. 15, 491; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 780). F: 81°; löslich in Äther, Benzol und Chloroform (D., J. pr. [2] 45, 183). — Liefert an feuchter Luft oder bei Einw. von Wasser das Ausgangsmaterial zurück (D., J. pr. [2] 45, 183). Löst sich in verd. Säuren unter Bildung von Salzen des Ausgangsmaterials (D., J. pr. [2] 45, 182). Tauscht beim Umkrystallisieren aus Alkoholen die Methoxylgruppe gegen die entsprechenden Alkoholradikale aus (D., J. pr. [2] 45, 183; vgl. B. 33, 1717).

1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-äthoxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{13}H_{13}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH=CBR \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (CL., D., J. pr. [2] 39, 309; D., J. pr. [2] 45, 185). — Braunrote Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (STUELMANN, Z. Kr. 15, 492; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 781). F: 111° (CL., D.).

1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-propyloxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{16}H_{15}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH=CBR \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (CL., D.; D.). — Prismen (aus Propylalkohol). Monoklin prismatisch (ST.; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 781). F: 80–81° (unkorr.) (CL., D.).

1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-isopropyloxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{15}H_{15}O_3N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH=CBR \\ N(CH_3) \cdot CH \cdot O \cdot CH(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$. B. Analog den vorangehenden Verbindungen (CL., D.; D.). — Tafeln (aus Isopropylalkohol). Triklin pinakoidal (ST.; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 781). F: 95° (unkorr.) (CL., D.).

1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-butyloxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{14}H_{11}O_2N_2Br =$
 $O_2N \cdot C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CBr} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ B. Analog den vorangehenden Verbindungen
 (D., J. pr. [2] 45, 188). — Krystalle (aus Butylalkohol). F: 55°.

1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-isobutyloxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{14}H_{11}O_2N_2Br =$
 $O_2N \cdot C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CBr} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH(CH}_3\text{)}_2 \end{array}$ B. Analog den vorangehenden Verbindungen
 (DECKER, J. pr. [2] 45, 187). — Braune Tafeln (aus Isobutylalkohol). Monoklin prismatisch
 (STUHLMANN, Z. Kr. 15, 494; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 782). F: 70° (D.), 75° (St.).

1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-tert.-butyloxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{14}H_{11}O_2N_2Br =$
 $O_2N \cdot C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CBr} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C(CH}_3\text{)}_3 \end{array}$ B. Analog den vorangehenden Verbindungen (D.,
 J. pr. [2] 45, 188). — Krystalle (aus tert.-Butylalkohol). F: 127° (Zers.).

1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-isoamyloxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{15}H_{13}O_2N_2Br =$
 $O_2N \cdot C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CBr} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_{11} \end{array}$ B. Analog den vorangehenden Verbindungen (D.). —
 Rotbraune Prismen (aus Isoamylalkohol). Rhombisch (St.; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 782).
 F: 65° (D.).

1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-allyloxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{13}H_{13}O_2N_2Br =$
 $O_2N \cdot C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CBr} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ B. Analog den vorangehenden Verbindungen
 (DECKER, J. pr. [2] 45, 187). — F: 85°.

1-Methyl-3-brom-5-nitro-2-benzoyloxy-1,2-dihydro-chinolin $C_{17}H_{15}O_2N_2Br =$
 $O_2N \cdot C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CBr} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ B. Analog den vorangehenden Verbindungen
 (D.). — Gelbe bis braune Tafeln (aus Benzylalkohol). Monoklin prismatisch (St.; vgl. Groth,
 Ch. Kr. 5, 783). F: 120° (D.).

1-Benzyl-2-mercapto-1,2-dihydro-chinolin (P) $C_{15}H_{15}NS =$
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N(CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \text{SH} \end{array}$ (?). B. Aus N-Benzyl-chinoliniumchlorid und Natriumhydro-
 sulfid in konzentrierter wäßriger Lösung (EDINGER, J. pr. [2] 51, 94). — Niederschlag. Zer-
 setzt sich beim Aufbewahren an der Luft. — $2C_{15}H_{15}NS + PtCl_4$. Hellgelber, alkoholhaltiger
 Niederschlag. Zersetzt sich bei 223°.

1-Benzyl-2-äthylmercapto-1,2-dihydro-chinolin (P) $C_{17}H_{19}NS =$
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N(CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (?). B. Beim Behandeln von N-Benzyl-chinoliniumchlorid
 mit Kaliumäthylmercaptid (EDINGER, J. pr. [2] 51, 96). — Helles Öl. — $2C_{17}H_{19}NS + PtCl_4$.
 B. Bei Zusatz von alkoh. Platinchlorid-Lösung zu der äther. Lösung der Base (E.). Alkohol-
 haltige Krystalle. F: 219°.

Bis-[1-benzyl-1,2-dihydro-chinoly-(2)]-sulfid (P) $C_{22}H_{22}N_2S =$
 $[C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N(CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{)} \cdot \text{CH} \cdot \end{array}]_2 \text{S}$ (?). B. Aus N-Benzyl-chinoliniumchlorid und Kaliumsulfid
 (EDINGER, J. pr. [2] 51, 95). — Niederschlag. Sintert von 57° ab, schmilzt bei 63° und zersetzt
 sich bei 80°. — $C_{22}H_{22}N_2S + PtCl_4$. B. Bei Zusatz von alkoh. Platinchlorid-Lösung zu der
 äther. Lösung der Base (E.). Brauner Niederschlag. Enthält Krystallalkohol. F: 228°.

3. 1-Oxy-3,4-dihydro-isochinolin (3,4-Dihydro-isocarbostyrl, Hydro-
 isocarbostyrl) $C_9H_9ON = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{C(OH):N} \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-
 isochinolin, Syst. No. 3183.

4. Derivate des 3-Oxy-2-methyl-indols oder des 2-Oxymethyl-indols
 $C_9H_9ON = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C(OH)} \\ \text{NH} \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH}_3$ oder $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$.

3-Methoxy-2-methyl-indol oder 2-Methoxymethyl-indol $C_{10}H_{11}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{NH} \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH}_3$ oder $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{NH} \end{array} > \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. B. Neben einer gelben, unbe-
 ständigen Substanz beim Erhitzen von Methoxyaceton-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 185)

mit überschüssigem salzsaurem Phenylhydrazin, Natriumacetat und 60%igem Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad (LEONARDI, DE FRANCHIS, *G.* 83 I, 320). — Nadeln (aus Wasser). F: 82–83°. Löslich in warmem Wasser, Alkohol und Äther. Riecht fakalartig.

3 - Äthoxy - 2 - methyl - indol oder **2 - Äthoxymethyl - indol** $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(O \cdot C_2H_5) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \equiv C \cdot CH_3$ oder $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C \cdot CH_3 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Äthoxyaceton-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 186) durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung, wenig Natriumchlorid und Essigsäure auf 80–90° (FITTIG, ERLÉNBAUGH, *B.* 21, 2649; *E.*, A. 366, 25). — Nadeln (aus Wasser). Rhombisch (*E.*). F: 143,5° (*E.*). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin und kaltem Wasser; ziemlich leicht löslich in warmer konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe (*E.*).

5. 2 - Oxy - 3 - methyl - indol $C_9H_9ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \equiv C \cdot OH$ ist desmotrop mit 3-Methyl-oxindol, Syst. No. 3183.

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{11}ON$.

1. 2 - Oxy - 4 - methyl - 1.2 - dihydro - chinolin $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3):CH \\ \text{NH} - CH \cdot OH \end{smallmatrix}$. Vgl. die Verbindung $C_{10}H_{11}ON$, S. 108.

2. 2 - Oxy - 3 - äthyl - indol $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_2H_5) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \equiv C \cdot OH$ ist desmotrop mit 3-Äthyl-oxindol, Syst. No. 3183.

3. 2 - Oxy - 3.3 - dimethyl - indolenin $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix} \equiv C \cdot OH$ ist desmotrop mit 3.3-Dimethyl-oxindol, Syst. No. 3183.

2-Methoxy-3.3-dimethyl-indolenin $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix} \equiv C \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt das Silbersalz des 3.3-Dimethyl-oxindols (Syst. No. 2183) mit Methyljodid in Äther auf 60° (BRUNNER, *M.* 18, 108). — Nach Blüten riechende Blättchen (aus Petroläther). F: 62°. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

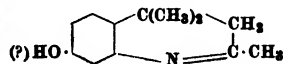
4. 2 - Oxy - 3 - isopropyl - indol $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C[CH(CH_3)_2] \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \equiv C \cdot OH$ ist desmotrop mit 3-Isopropyl-oxindol, Syst. No. 3183.

2-Methoxy-3-isopropyl-indol $C_{12}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C[CH(CH_3)_2] \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \equiv C \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Man erwärmt das Silbersalz des 3-Isopropyl-oxindols (Syst. No. 3183) mit Methyljodid und Äther im Rohr auf 70° (SCHWARZ, *M.* 24, 572). — Angenehm riechende Säulen (aus Äther). F: 82°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. Sehr leicht löslich in Salzsäure.

5. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{15}ON$.

1. 4 - Oxy - 3 - methyl - 2 - äthyl - 3.4 - dihydro - chinolin $C_{12}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH \cdot CH_3 \\ \text{N} \equiv C \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$. Diese Konstitution kommt vielleicht einer Verbindung $C_{12}H_{15}ON$ zu, die bei Nitrobenzol (Bd. V, S. 241) abgehandelt ist (vgl. CIAMICIAN, SILBER, *G.* 86 II, 184).

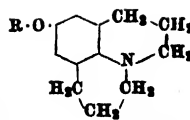
2. 7(?) - Oxy - 2.4.4 - trimethyl - 3.4 - dihydro - chinolin $C_{12}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen gleicher Gewichtsteile 3-Amino-phenol und Mesityloxyd auf dem Wasserbad (v. FREHMANN, SCHWARZ, *B.* 82, 3701; vgl. v. P., *B.* 82, 3688). Neben anderen Produkten beim Kochen von 3-Amino-phenol mit Acetessigester und Zinkchlorid in Alkohol (v. P.; v. P., SCH.). — Graues Pulver ohne scharfen Schmelzpunkt. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser; löslich in Säuren und Alkalien. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (v. P., SCH.).



3. *6-Oxy-1,8-trimethylen-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin*, *p-Oxy-julolidin* $C_{12}H_{16}ON$, s. nebenstehende Formel, $R = H$.

6-Methoxy-1,8-trimethylen-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin, *p-Methoxy-julolidin* $C_{13}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel, $R = CH_3$.

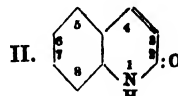
B. Beim Kochen von 6-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin mit 3-Chlor-1-brom-propan (PINKUS, B. 25, 2806). — Stechend riechende Flüssigkeit. — $C_{13}H_{17}ON + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 188° (Zers.). — Chloroplatinat. F: $209-210^\circ$.



7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

1. Oxy-Verbindungen C_9H_9ON .

1. *2-Oxy-chinolin* bzw. *2-Oxo-1,2-dihydro-chinolin*, *Chinolon-(2)*, α -*Chinolon* C_9H_7ON , Formel I bzw. II, *Carbostyryl*. Die Stellungsbezeichnung gilt auch für die vom Namen „Carbostyryl“ abgeleiteten Namen.



B. Durch Kochen von 2-Acetamino-benzaldehyd mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, Ar. 237, 682). In geringer Menge beim Kochen von 2-Nitro-zimtsäure mit wäßr. Schwefelammonium und Eindampfen des Reaktionsprodukts mit Salzsäure (CHIOZZA, A. 83, 118; vgl. BEILSTEIN, Z. 1866, 2). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Zinn und Salzsäure auf 2-Nitro-zimtsäure (MORGAN, Chem. N. 36, 269; J. 1877, 788; vgl. BEIL.; BAEYER, JACKSON, B. 13, 115). Neben N-Oxy-carbostyryl beim Erhitzen von 2-Nitro-zimtsäure-äthylester mit überschüssigem, konzentriertem alkoholischem Schwefelammonium im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad (FRIEDLAENDER, OSTERMAIER, B. 14, 1916; vgl. Mo.). Aus 2-Amino-zimtsäure durch längeres Kochen mit 50%iger Schwefelsäure (FEEB, KOENIGS, B. 18, 2395 Anm.) oder durch Erhitzen mit sehr verd. Salzsäure (TIEMANN, OFFERMANN, B. 13, 2070). Aus 2-Amino-zimtsäure-äthylester beim Kochen (KAUFFMANN, B. 37, 2945) oder beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Benzol (HERBE, B. 28, 595). Beim Erhitzen von (nicht näher beschriebener) 2-Acetamino-zimtsäure (BAEY., JACK.). Bei 2-stdg. Erhitzen von 2-Benzamino-zimtsäure mit 36%iger Salzsäure auf $160-180^\circ$ (REISSERT, B. 38, 3423). Man läßt eine wäßr. Lösung von borsäurem Chinolin und Chlorkalk einige Zeit stehen und behandelt das erhaltene N-Chlor- α -chinolon (Syst. No. 3184) mit Alkalilauge, Silberoxyd, Schwefeldioxyd oder Ammoniak (ERLENMEYER, ROSENHEK, B. 18, 3295; EINHORN, LAUCH, B. 19, 53; A. 243, 344). Beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit Wasser auf 120° (FRIE., OST., B. 15, 335). Beim Erhitzen von Carbostyryl-äthyläther mit Salzsäure auf 120° (FRIE., OST., B. 15, 335). Entsteht aus 4-Oxy-3,4-dihydro-carbostyryl (Syst. No. 3239) durch Schmelzen, durch kurzes Kochen der wäßr. Lösung oder durch Versetzen der wäßr. Lösung mit sehr geringen Mengen Säure oder Alkalilauge (EIN., B. 17, 2012; D. R. P. 28900; FRIE. 1, 205). Beim Erhitzen des Silbersalzes der 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3340) im Kohlendioxyd-Strom (KOENIGS, KÖRNER, B. 18, 2153). Über gelegentliche Bildung bei der Veraschung von Melasseentzuckerungslaugen vgl. v. LIPPMAHN, B. 86, 3829.

Krystallisiert aus heißer, etwa 1%iger wäßriger Lösung in asbestähnlichen Fäden mit 1 H_2O , aus konzentrierter, wäßriger oder aus alkoholischer Lösung in wasserfreien Prismen (ERLENMEYER, ROSENHEK, B. 18, 3295). F: $199-200^\circ$ (MORGAN, Chem. N. 36, 269; J. 1877, 788), 196° (TIEMANN, OFFERMANN, B. 13, 2070). Sublimiert unzerstört (BEILSTEIN, Z. 1866, 3) in Nadeln (TIE., OFF., B. 13, 2070). Kaum löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (CHIOZZA, A. 83, 119; TIE., OFF., B. 13, 2070). Absorptionsspektrum im Ultraviolett in alkoh. Lösung: HARTLEY, DOBBIE, Soc. 75, 646. In Wasser fein verteiltes Carbostyryl löst sich in überschüssiger Natronlauge zu einem leicht hydrolysierbaren Natriumsalz (FRIE., MÜLLER, B. 20, 2009). Carbostyryl ist unlöslich in verd. Ammoniak (CHI.), löslich in viel Salzsäure (TIE., OFF., B. 13, 2070). Elektrolytische Dissoziationskonstante als Base k bei 18° : $1,94 \times 10^{-9}$ (berechnet aus dem durch Farbänderung von Methylorange ermittelten Hydrolysegrad des Hydrochlorids) (VELEY, Soc. 93, 2138).

Chemisches Verhalten. Carbostyryl liefert bei Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung und Ansäuern der eingedampften Reaktionsflüssigkeit Isatin (Syst. No. 3206) und Oxanilsäure-carbonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 342) (FRIEDLAENDER, OSTERMAIER, B. 14, 1920; 15, 332). Wird von sauren Reduktionsmitteln nicht angegriffen; beim Behandeln mit Natrium und Alkohol erhält man Tetrahydrochinolin (KNOER, KLOTZ, B. 19, 3299, 3302), beim Behandeln mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung Hydrocarbostyryl (Syst. No. 3183) und eine Verbindung $(C_9H_9ON)_x$ [Krystalle; schmilzt oberhalb 300° ; sehr schwer löslich] (FRIE., MÜLLER, B. 20, 2012). Beim Kochen von Carbostyryl mit Eisessig-

Salzsäure und überschüssigem Kaliumchlorat entsteht α,α -Dichlor-carbostyryl (FRIE., WEINBERG, B. 15, 1425). Carbostyryl liefert in alkal. Lösung beim Behandeln mit Natriumhypochlorit und Fällen mit Kohlendioxyd N-Chlor- α -chinolin (Syst. No. 3184) (EINHORN, LAUCH, A. 243, 344). Durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 130–140° entsteht 2-Chlor-chinolin (FRIE., Ostr., B. 15, 334). Bei der Einw. von Bromdampf auf trockenes Carbostyryl entstehen Additions- und Substitutionsprodukte; mit Bromwasser erhält man in der Wärme ein (nicht näher untersuchtes) Gemisch von Brom- und Dibrom-carbostyrylen (FRIE., WEIN., B. 15, 1425). Gibt beim Erhitzen mit Phosphortribromid auf 170–180° 2-Brom-chinolin und Chinolin, beim Erhitzen auf 200° nur Chinolin (STOKEMER, B. 36, 3988). Die Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Carbostyryl bei 15° führt zu 6-Nitro-carbostyryl (FRIE., LAZARUS, A. 229, 245; vgl. DECKER, J. pr. [2] 64, 89). Beim Erhitzen von Carbostyryl mit Phosphorpentasulfid auf 135–145° erhält man Thio-carbostyryl (S. 82) (ROOS, B. 21, 620). Carbostyryl bleibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 200° unverändert (BEILSTEIN, Z. 1865, 3). Beim Schmelzen mit Ätznalkali entsteht etwas Indol (MORGAN, Chem. N. 36, 269; J. 1877, 788). Beim Kochen äquimolekularer Mengen Carbostyryl und Äthyljodid in Alkohol mit der berechneten Menge konz. Alkallauge (FRIE., Ostr., B. 14, 1917) oder mit Natriumalkylat-Lösung (FRIE., WEIN., B. 18, 1529) entsteht ein Gemisch von 2-Alkyloxy-chinolin und N-Alkyl- α -chinolin (Syst. No. 3184); beim Kochen mit verd. Alkallauge wird N-Alkyl- α -chinolin zum Hauptprodukt (FRIE., MÜ., B. 20, 2009; vgl. BOGERT, MAY, Am. Soc. 31, 508). Das Silbersalz des Carbostyryls liefert mit Äthyljodid und Alkohol bei 70–80° quantitativ Carbostyryl-Äthyläther (FRIE., WEIN., B. 15, 1422). Bei der Einw. von Diazomethan in Äther oder von Dimethylsulfat entsteht Carbostyryl-methyläther (MEYER, M. 26, 1316). Carbostyryl liefert beim Erhitzen mit Phenylisocyanat in Benzol im Rohr auf 220° N,N'-Diphenyl-N-[chinolyl-(2)]-harnstoff (Syst. No. 3396) (GOLDSCHMIDT, MEISSLER, B. 23, 276). — Nach peroraler Zufuhr von Carbostyryl tritt im Harn [2-Oxy-chinolin]-d-glykuronsäure (Syst. No. 4753 E) auf (v. FENYVÉSSY, Z. 30, 552). — Das Natriumsalz ist ebenso wie das Kaliumsalz in Wasser leicht löslich, leicht hydrolysierbar und wird durch überschüssige Lauge in Form von Blättchen gefällt (FRIE., Ostr., B. 14, 1917; FRIE., MÜLLER, B. 20, 2009). — AgC_8H_7ON . B. Durch Fällen einer wäßr. Carbostyryl-Lösung mit Silbernitrat und Ammoniak (FRIE., WEIN., B. 15, 1422). Nadeln (aus Ammoniak). Leicht löslich in Ammoniak — $Ba(C_8H_7ON)_2$. Blättchen. Schwer löslich (FRIE., Ostr., B. 14, 1917). — $Hg(C_8H_7ON)_2 + C_2H_5ON$. B. Aus Carbostyryl beim Kochen mit Quecksilberoxyd oder bei Zusatz von Mercuriacetat oder -chlorid zur alkoh. Lösung (AULD, Soc. 91, 1048). Niederschlag. Löslich in Pyridin und in einem Gemisch aus Aceton und Chloroform. Aus der alkal. Lösung wird durch Schwefelwasserstoff kein Quecksilber gefällt. Wird durch Säuren unter Bildung von Carbostyryl zersetzt.

α -Chinolon-Derivate, die sich nur von der Oxoform $C_8H_7\begin{matrix} CH:CH \\ NH\cdot CO \end{matrix}$ ableiten lassen, z. B. N-Alkyl- α -chinolone, s. Syst. No. 3184.

2-Methoxy-chinolin, Carbostyryl-methyläther $C_{10}H_9ON = NC_8H_7\cdot O\cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit Natriummethylat-Lösung (FRIEDLAENDER, OSTERMAIER, B. 15, 336). Aus Carbostyryl beim Behandeln mit Diazomethan in Äther oder mit Dimethylsulfat (MEYER, M. 26, 1317). Bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des Carbostyryls (FR., MÜLLER, B. 20, 2010). — Angenehm riechendes Öl. Kp: 246–247° (unkorr.) (FR., O.). Absorptionsspektrum im Ultraviolett in alkoh. Lösung: HARTLEY, DOBBIE, Soc. 75, 647.

2-Äthoxy-chinolin, Carbostyryl-Äthyläther $C_{11}H_{11}ON = NC_8H_7\cdot O\cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von 2-Amino-zimtsäure-äthylester mit einer konz. Lösung von Zinkchlorid in Alkohol auf 80–90° (FRIEDLAENDER, WEINBERG, B. 15, 2103). Aus 2-Chlor-chinolin durch kurzes Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (FR., OSTERMAIER, B. 15, 335) oder durch Einw. von Natriumäthylat-Lösung (BOGERT, MAY, Am. Soc. 31, 508). Neben N-Äthyl- α -chinolin aus Carbostyryl und Äthyljodid beim Kochen mit konz. Kalilauge in alkoholisch-wäßriger Lösung (FR., O., B. 14, 1917) oder mit Natriumäthylat-Lösung (FR., WEINBERG, B. 18, 1529). Aus dem Silbersalz des Carbostyryls und Äthyljodid in Alkohol bei 70–80° (FR., W., B. 15, 1422). Bei raschem Erhitzen von 2-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3340) (FR., GÖHRING, B. 17, 460). Beim Erhitzen des Silbersalzes der 2-Äthoxy-chinolin-carbonsäure-(4) im Kohlendioxyd-Strom (KÖNIGS, KÖRNER, B. 16, 2155). — Durchdringend riechendes, dickflüssiges Öl. Erstarrt im Kältegemisch krystallinisch und wird schon unter 0° wieder flüssig (FR., O., B. 14, 1917). Kp₇₆₀: 266° (korr.) (KNORR, B. 30, 930). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (FR., O., B. 14, 1917). Löst sich leicht in verd. Mineralsäuren und Essigsäure (FR., O., B. 14, 1918). — Carbostyryl-Äthyläther ist gegen saure Reduktionsmittel sehr beständig (FR., W., B. 15, 1424). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol erhält man eine Verbindung $(C_{11}H_{11}ON)_x$ (S. 79), 2-Äthoxy-3,4-dihydro-chinolin und ein mit Wasserdampf nicht

flüchtiges Öl (2-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin?) (Fr., O., B. 15, 336; Fr., W., B. 15, 1424; Fr., MÜLLER, B. 20, 2012). Einw. von Brom: Fr., W., B. 15, 1424. Äußerst beständig gegen Alkalilauge (Fr., O., B. 14, 1918). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° in Äthylchlorid und Carbostyryl (Fr., O., B. 15, 335). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° entsteht N-Methyl- α -chinolin (Kn.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. B. Aus Carbostyryl-Äthyläther und Mercurichlorid (Bo., M.). F: 136—138°.

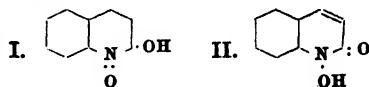
Verbindung $(C_{11}H_{11}ON)_x$. B. Neben anderen Produkten beim Behandeln einer alkoh. Lösung von Carbostyryl-Äthyläther mit Natriumamalgam (FRIEDLAENDER, OSTERMAIER, B. 15, 335; Fr., MÜLLER, B. 20, 2012). — Blättchen (aus Chloroform). F: 199°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird von verd. Salzsäure schon bei 60° völlig zersetzt unter Bildung einer sehr schwer löslichen, indifferenten Verbindung von hohem Schmelzpunkt.

2-Isosamyl-oxy-chinolin, Carbostyryl-isosamyläther $C_{11}H_{17}ON = NC_6H_5 \cdot O \cdot C_5H_{11}$. B. Bei der Einw. von Isosamyljodid auf das Natrium- oder Silbersalz des Carbostyryls (BOGERT, MAY, Am. Soc. 31, 508). Aus 2-Chlor-chinolin und Natriumisosamylat (B., M.). — Wird durch Salzsäure leicht zu Carbostyryl verseift.

2-Phenoxy-chinolin, Carbostyryl-phenyläther $C_{15}H_{11}ON = NC_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit Phenol und Natriumphenolat (FRIEDLAENDER, OSTERMAIER, B. 15, 336). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 68—69°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren.

[2-Oxy-chinolin]-d-glykuronsäure $C_{18}H_{17}O_8N$ s. Syst. No. 4753 E.

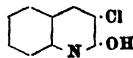
2-Oxy-chinolin-1-oxyd, Carbostyryl-N-oxyd bzw. 1-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin, N-Oxy-carbostyryl $C_8H_7O_2N$, Formel I bzw. II, s. Syst. No. 3184.



2-Oxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot OH$. Als Chlorid $(Cl)(CH_3)NC_6H_4 \cdot OH$ kann das Hydrochlorid des N-Methyl- α -chinolons (Syst. No. 3184) aufgefaßt werden.

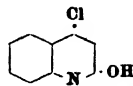
2-Äthoxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Über eine additionelle Verbindung des Jodids mit 2-Jod-chinolin-jodmethylat, s. Bd. XX, S. 370.

3-Chlor-2-oxy-chinolin, 3-Chlor-carbostyryl C_8H_6ONCl , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,3-Dichlor-chinolin (FRIEDLAENDER, WEINBERG, B. 15, 2680) oder aus 3-Chlor-carbostyryl-Äthyläther (Fr., OSTERMAIER, B. 15, 336) beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 120°. — F: 241—242° (Fr., O.). — Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid 2,3-Dichlor-chinolin (Fr., W.) Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge kaum verändert; liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 2,3-Dioxy-chinolin (Fr., W.; vgl. dazu MADELUNG, B. 45 [1912], 3522, 3526).



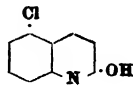
3-Chlor-2-äthoxy-chinolin, 3-Chlor-carbostyryl-Äthyläther $C_{11}H_{10}ONCl = NC_6H_4Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von 2,3-Dichlor-chinolin mit alkoh. Kalilauge (FRIEDLAENDER, OSTERMAIER, B. 15, 336). — Öl. Flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 120° 3-Chlor-carbostyryl.

4-Chlor-2-oxy-chinolin, 4-Chlor-carbostyryl C_8H_6ONCl , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Amino-phenylpropionsäure beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 105° oder beim Kochen mit verd. Salzsäure (BAEYER, BLOEM, B. 15, 2148, 2149). Beim Erhitzen von 4-Chlor-carbostyryl-Äthyläther mit verd. Salzsäure auf 110° (Fr., WEINBERG, B. 15, 2684). — Nadeln (aus Alkohol). F: 246°; sublimiert unzersetzt; schwer löslich in heißem Wasser; unlöslich in verd. Ammoniak; löslich in Natronlauge und daraus durch Kohlendioxyd fällbar (BAE., BL.). — Liefert mit Phosphor-pentachlorid 2,4-Dichlor-chinolin (BAE., BL.). Liefert bei der Kalischmelze 2,4-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137) (Fr., W.).



4-Chlor-2-äthoxy-chinolin, 4-Chlor-carbostyryl-Äthyläther $C_{11}H_{10}ONCl = NC_6H_4Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von 2,4-Dichlor-chinolin mit alkoh. Kalilauge (FRIEDLAENDER, WEINBERG, B. 15, 2684). — Nadeln (aus Alkohol). F: 43°. Kp: 270°. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 110° 4-Chlor-carbostyryl.

5-Chlor-2-oxy-chinolin, 5-Chlor-carbostyryl C_8H_6ONCl , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 1,5-Dichlor-chinolin-(2) (Syst. No. 3184) mit absol. Alkohol oder Natronlauge (EIKHOEN, LAUCH, A. 248, 358). — Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 287°.



6-Chlor-2-oxy-chinolin, 6-Chlor-carbostyryl C_8H_6ONCl , s. neben-
stehende Formel. *B.* Aus N-Chlor- α -chinolon beim Erhitzen mit absol.
Alkohol, beim Schmelzen, beim Aufbewahren an der Luft oder im Exsiccator
über Schwefelsäure (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 345). Beim Kochen von 1.6-Dichlor-chino-
lon-(2) (Syst. No. 3184) mit Alkohol oder Alkalilauge (E., L., *A.* 243, 354). Aus 6-Chlor-
4-oxy-hydrocarbostyryl (Syst. No. 3239) durch Schmelzen, Erwärmen mit Säure oder Alkali
oder durch Kochen mit Wasser (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 165). — Rhombische
Nadeln (aus Eisessig) (LEHMANN, *A.* 243, 353). F: 262–263°; sublimierbar; löslich in verd.
Alkalilauge und daraus durch Kohlendioxyd fällbar (E., L.). Liefert mit konz. Alkalilaugen
Salze (E., L.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entsteht
5-Chlor-isatin (Syst. No. 3206) (E., L.). Liefert mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung
1.6-Dichlor-chinolon-(2) (E., L.).

x,x-Dichlor-2-oxy-chinolin, x,x-Dichlor-carbostyryl $C_8H_4ONCl_2 = NC_6H_2Cl_2 \cdot OH$.
B. Beim Kochen einer Lösung von Carbostyryl in Eisessig mit Salzsäure und überschüssigem
Kaliumchlorat (FRIEDLAENDER, WEINBERG, *B.* 15, 1425). — Nadeln (aus Eisessig). F: 249°.
Schwer löslich in Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid 2.x,x-Trichlor-
chinolin vom Schmelzpunkt 160,5° (Bd. XX, S. 362).

x,x,x-Trichlor-2-oxy-chinolin, x,x,x-Trichlor-carbostyryl $C_8H_3ONCl_3 =$
 $NC_6H_2Cl_3 \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Chinolin in stark verd.
Essigsäure (ROTHEIT, *J. pr.* [2] 29, 300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. Schwer löslich
in Benzol, Chloroform und Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasser-
stoffsäure auf 250° Carbostyryl.

3-Brom-2-oxy-chinolin, 3-Brom-carbostyryl C_8H_6ONBr , s. neben-
stehende Formel. *B.* Man behandelt 3-Brom-chinolin mit Borsäure und
Chlorkalk-Lösung und löst das ausgeschiedene Reaktionsprodukt in konzen-
trierter warmer Natronlauge (DECKER, *J. pr.* [2] 45, 49). — Prismen (aus Alkohol). F: 253°.
Sublimiert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol.

4-Brom-2-oxy-chinolin, 4-Brom-carbostyryl C_8H_6ONBr , s. neben-
stehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-phenylpropionsäure mit verd.
Bromwasserstoffsäure (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2149). Beim Erhitzen von
4-Brom-carbostyryl-methyläther mit Salzsäure im Rohr (FRIEDLAENDER,
WEINBERG, *B.* 15, 1425, 2682). — Nadeln (aus Alkohol). F: 266° (BAE., BL.), 266–267°
(F., W., *B.* 15, 1425). Sublimiert unzersetzt (BAE., BL.). — Wird durch Kochen mit alkoh.
Kalilauge kaum verändert; beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 200° entstehen 4-Oxy-
carbostyryl, x-Oxy-carbostyryl (Syst. No. 3137) und etwas Indol (F., W., *B.* 15, 2682).

4-Brom-2-methoxy-chinolin, 4-Brom-carbostyryl-methyläther $C_{10}H_8ONBr =$
 $NC_6H_4Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Carbostyryl-methyläther mit Bromdampf (FRIED-
LAENDER, WEINBERG, *B.* 15, 1425). — Nadeln. F: 93°. Leicht löslich. — Liefert beim Erhitzen
mit Salzsäure im Rohr 4-Brom-carbostyryl.

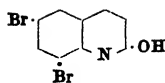
5-Brom-2-oxy-chinolin, 5-Brom-carbostyryl C_8H_6ONBr , s. neben-
stehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-chinolin analog 6-Brom-carbostyryl (WEL-
TER, *J. pr.* [2] 43, 503). — Nadeln (aus Alkohol). F: 300°. Ziemlich schwer
löslich in Alkohol. — Beim Behandeln mit Phosphorpentabromid entsteht
2.5-Dibrom-chinolin.

6-Brom-2-oxy-chinolin, 6-Brom-carbostyryl C_8H_6ONBr , s. neben-
stehende Formel. *B.* Man behandelt eine Lösung von 6-Brom-chinolin
in wenig Alkohol mit Borsäure und Chlorkalk-Lösung, löst das Reaktions-
produkt in Natronlauge und leitet Kohlendioxyd ein (WELTER, *J. pr.* [2] 43, 498). — Gelbe
Nadeln (aus Alkohol). F: 269° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eis-
essig; löslich in Natronlauge, Ammoniak und konz. Mineralsäuren. — Beim Behandeln mit
Phosphorpentabromid entsteht 2.6-Dibrom-chinolin.

7-Brom-2-oxy-chinolin, 7-Brom-carbostyryl C_8H_6ONBr ,
s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Brom-chinolin analog 6-Brom-carbo-
styryl (WELTER, *J. pr.* [2] 43, 500). — Nadeln (aus Eisessig), Tafeln (aus
Alkohol). F: 288°. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform
und Äther.

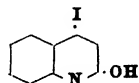
**7-Brom-2-oxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-7-brom-2-oxy-chinolinium-
hydroxyd** $C_8H_8ONBr = (HO)(CH_3)NC_6H_4Br \cdot OH$. Als Chlorid $Cl(CH_3)NC_6H_4Br \cdot OH$
kann das Hydrochlorid des 1-Methyl-7-brom-chinolons-(2) (Syst. No. 3184) aufgefaßt werden.

6.8-Dibrom-2-oxy-chinolin, 6.8-Dibrom-carbostyryl $C_8H_6ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2.6.8-Tribrom-chinolin mit Salzsäure (DECKER, *B.* 38, 1154). — Nadeln. *F*: 230°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

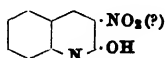


8.x-Dibrom-2-oxy-chinolin, 8.x-Dibrom-carbostyryl $C_8H_6ONBr_2 = NC_6H_4Br_2 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2.8.x-Tribrom-chinolin mit konz. Salzsäure (DECKER, STAVROLOPOULOS, *J. pr.* [2] 66, 102). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 188°. Leicht löslich in verd. Alkalilauge.

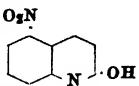
4-Jod-2-oxy-chinolin, 4-Jod-carbostyryl C_8H_6ONI , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-phenylpropionsäure mit verd. Jodwasserstoffsäure (BAEYER, BLOEM, *B.* 15, 2149). — *F*: 276°. Sublimiert unzersetzt.



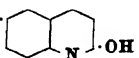
3(P)-Nitro-2-oxy-chinolin, 3(P)-Nitro-carbostyryl $C_8H_6O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, *J. pr.* [2] 64, 101. — *B.* Beim Erhitzen von α(?)-Nitro-2-amino-zimtsäure (Bd. XIV, S. 520) mit Salzsäure auf 150° (FRIEDLAENDER, LAZARUS, *A.* 229, 243). Neben 4-Nitro-2-amino-zimtsäure-äthylester beim Eintragen von 2-Amino-zimtsäure-äthylester in eine Lösung von Natriumnitrat in Schwefelsäure bei höchstens 10° (*F.*, *L.*). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F*: 260°. Fast unlöslich in Alkohol. Löslich in verd. Natronlauge und daraus durch Kohlendioxyd fällbar.



5-Nitro-2-oxy-chinolin, 5-Nitro-carbostyryl $C_8H_6O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 5-Nitro-chinolin mit Borsäure und Chlorkalk-Lösung und kocht das Reaktionsprodukt mit verd. Natronlauge (CLAUS, SETZER, *J. pr.* [2] 53, 392). Beim Kochen von 2-Brom-5-nitro-chinolin mit konz. Salzsäure (DECKER, *J. pr.* [2] 64, 91; vgl. CLAUS, POLLITZ, *J. pr.* [2] 41, 44). — Goldgelbe Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). *F*: 304°; sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (*Cl.*, *S.*). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid 2-Chlor-5-nitro-chinolin (*Cl.*, *S.*). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriumhydroxyd in Benzol auf 200—250° 1-Methyl-5-nitro-chinolin-(2) (*Cl.*, *S.*).



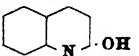
6-Nitro-2-oxy-chinolin, 6-Nitro-carbostyryl $C_8H_6O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, *J. pr.* [2] 64, 89. — *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-2-acetaminobenzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 160° (COHN, SPRINGER, *M.* 24, 100). Beim Eintragen von Carbostyryl in ein Gemisch aus 1 Tl. Salpetersäure (*D*: 1,5) und 2 Tln. Schwefelsäure bei 15° (FRIEDLAENDER, LAZARUS, *A.* 229, 245). — Nadeln (aus Eisessig). *F*: 280°; unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig; löslich in Natronlauge (*F.*, *L.*). — Das Natriumsalz gibt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 140° 1-Methyl-6-nitro-chinolin-(2) (Syst. No. 3184), mit Äthyljodid die entsprechende Äthylverbindung (*D.*).



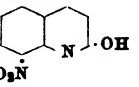
6-Nitro-2-methoxy-chinolin, 6-Nitro-carbostyryl-methyläther $C_{10}H_8O_3N_3 = NC_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des 6-Nitro-carbostyryls mit Methyljodid in Methylalkohol (FEER, KOENIGS, *B.* 18, 2396). — Nadeln (aus verd. Essigsäure oder durch Sublimation). *F*: 181°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Äther, Benzol und Chloroform; leicht löslich in konz. Schwefelsäure.

6-Nitro-2-oxy-chinolin-hydroxyäthylat, 1-Äthyl-6-nitro-2-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{10}O_3N_3 = (HO)(C_2H_5)NC_6H_4(NO_2) \cdot OH$. Als Nitrat $(O_2N)(C_2H_5)NC_6H_4(NO_2) \cdot OH$ kann das Nitrat des 1-Äthyl-6-nitro-chinolons-(2) (Syst. No. 3184) aufgefaßt werden.

7-Nitro-2-oxy-chinolin, 7-Nitro-carbostyryl $C_8H_6O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-zimtsäure mit Salzsäure auf 150° (FRIEDLAENDER, LAZARUS, *A.* 229, 243). Man behandelt 7-Nitro-chinolin mit unterchloriger Säure und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Kochen mit 5%iger Natronlauge (DECKER, *J. pr.* [2] 64, 99). — Hellgelbe Nadeln (aus Amylalkohol). *F*: ca. 340°; sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; 100 Tle. Benzol lösen bei 30° 0,001 Tle. (*D.*). — Natriumsalz. Goldgelbe Nadeln. Verliert bei 120° Kristallwasser und wird orange; löslich in warmer verdünnter Natronlauge (*D.*).



8-Nitro-2-oxy-chinolin, 8-Nitro-carbostyryl $C_8H_6O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-2-amino-zimtsäure-amid mit Salzsäure auf 130—140° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* 22, 1711). Beim Kochen von 2-Brom-8-nitro-chinolin mit konz. Salzsäure (CLAUS, POLLITZ, *J. pr.* [2] 41, 44; DECKER, POLLITZ, *J. pr.* [2] 64, 91). — Gelbe Prismen. *F*: 168° (v. M., K.), 163° (unkorr.) (*Cl.*, *P.*). Ist nach CLAUS, POLLITZ in Alkohol schwer löslich, nach v. MILLER,

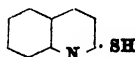


KINKELIN leicht löslich. — Bei der Einw. von Alkyljodiden auf das Natriumsalz entstehen 8-Nitro-2-alkoxy-chinoline; beim Behandeln mit Dimethylsulfat bildet sich ebenfalls vorwiegend 8-Nitro-2-methoxy-chinolin und nur wenig 1-Methyl-8-nitro-chinolon-(2) (D., P.; D., STAVROLOPOULOS, *J. pr.* [2] 68, 101; D., B. 38, 1151). — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle. F: 159—160° (Cl., P.). — $2C_8H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Tiefrote Krystalle (aus konz. Salzsäure) (Cl., P.).

8-Nitro-2-methoxy-chinolin, 8-Nitro-carbostyryl-methyläther $C_{10}H_8O_2N_2 = NC_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von Methyljodid oder Dimethylsulfat auf das Natriumsalz des 8-Nitro-carbostyryls (DECKER, POLLITZ, *J. pr.* [2] 64, 91; D., B. 38, 1150). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124—125°; leicht löslich in Alkohol und Benzol; schmilzt unter siedendem Wasser (D., P.).

8-Nitro-2-äthoxy-chinolin, 8-Nitro-carbostyryl-äthyläther $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. DECKER, B. 38, 1151. — B. Beim Erhitzen von 8-Nitro-carbostyryl mit Äthyljodid auf 150° (DECKER, POLLITZ, *J. pr.* [2] 64, 92; D., STAVROLOPOULOS, *J. pr.* [2] 68, 101). — Nadeln (aus verd. Methanol), hellgelbe Schuppen (aus Petroläther). F: 92° (D., P.), 87° (D., St.). Sublimierbar (D., P.). Zerfließlich in Benzol (D., St.).

2-Mercapto-chinolin, [Chinolyl-(3)]-mercaptan, Thiocarbstyryl C_8H_7NS , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit Kaliumhydrosulfid in alkoh. Lösung auf 150° (FISCHER, B. 32, 1305 Anm.). Beim Erhitzen von Carbostyryl mit Phosphorpentasulfid auf 135—145° (Roos, B. 21, 620). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 174° (R.), 175° (F.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; löslich in Säuren und in Alkalien (R.). — Verbindet sich weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin (R.). Wird von Wasserstoffperoxyd in wäßrig-alkoholischer Lösung in Di-[chinolyl-(2)]-disulfid umgewandelt (R.).



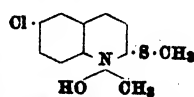
2-Äthylmercapto-chinolin, Äthyl-[chinolyl-(3)]-sulfid $C_{11}H_{11}NS = NC_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Thiocarbstyryl mit Äthyljodid in Alkohol-Äther auf 100° (Roos, B. 21, 623). Die freie Verbindung entsteht beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Thiocarbstyryl und Natrium mit Äthyljodid (R.). — Flüssig. — Nicht unzersetzt destillierbar. — $C_{11}H_{11}NS + HI$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol-Äther). F: 154°. Sehr leicht löslich. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Mercaptangeruch auf. — $2C_{11}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (über H_2SO_4 getrocknet). Oktaeder. Wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann bei 190° unter Zersetzung. Wird durch Wasser zerlegt.

Di-[chinolyl-(2)]-disulfid $C_8H_7N_2S_2 = [NC_6H_4 \cdot S]_2$. B. Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf eine wäßrig-alkoholische Lösung von Thiocarbstyryl (Roos, B. 21, 622). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin; unlöslich in Alkalien.

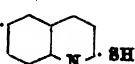
2-Methylmercapto-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-methylmercapto-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}ONS = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot S \cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{13}SN \cdot I$. Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 250. B. Durch gelindes Erwärmen von N-Methyl-thio- α -chinolon (Syst. No. 3184) mit Methyljodid (O. FISCHER, B. 35, 3677). Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 189° (F.). Gibt beim Behandeln mit Kalilauge sowie beim Kochen mit Quecksilberoxyd in verd. Alkohol N-Methyl-thio- α -chinolon zurück (F.).

2-Allylmercapto-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-allylmercapto-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{15}ONS = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH=CH_2$. — Jodid $C_{13}H_{15}SN \cdot I$. Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 250. B. Aus N-Methyl-thio- α -chinolon und Allyljodid (O. FISCHER, B. 35, 3677). Orangegelbe Prismen. F: ca. 180° (Zers.) (F.).

6-Chlor-2-methylmercapto-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-6-chlor-2-methylmercapto-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{12}ONClS$, s. nebenstehende Formel. — Jodid. Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 250. B. Bei gelindem Erwärmen von 1-Methyl-6-chlor-thiochinolon-(2) (Syst. No. 3184) mit Methyljodid (O. FISCHER, B. 35, 3683). Goldgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 190°; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (F.).



6-Brom-2-mercapto-chinolin, 6-Brom-thiocarbostyryl C_8H_6NBrS , Br. s. nebenstehende Formel. B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 2-Chlor-6-brom-chinolin mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung auf 150° (O. FISCHER, B. 35, 3682). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 252°. Kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Benzol und Äther.



2. 4-Oxy-chinolin bzw. **4-Oxo-1,4-dihydro-chinolin, Chinolon-(4), γ -Chinolon** C_8H_7ON , Formel I bzw. II, **Kynurin**. Die Stellungenbezeichnung gilt auch für die vom Namen „Kynurin“ abgeleiteten Namen. — B. Aus 2-Formamino-acetophenon (Bd. XIV, S. 42) beim Kochen mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, B. 34, 2709; H. 33, 402). Bei 2-stdg. Erhitzen von Kynurin-äthyläther mit konz. Salzsäure auf 190° (WENZEL, M. 15, 465). Beim Erhitzen von 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2) (Kynurensäure; Syst. No. 3340; vgl. dazu SPÄTH, M. 42 [1921], 91) auf 290° (SCHMIEDERBERG, SCHULTZEN, A. 164, 158; C., B. 34, 2712) oder im Wasserstoffstrom auf 253–258° (KRETSCHY, M. 2, 68). Wird ferner beim Erhitzen von 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) erhalten (C., B. 34, 2715; vgl. SPÄTH). In geringer Menge bei der Oxydation von Cinchoninsäure (Syst. No. 3257) mit Chromschwefelsäure (SKRAUP, M. 10, 727). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von Cinchonin (Syst. No. 3513) (SKRAUP, M. 9, 821), Cinchonidin (Sk., M. 10, 726) und Allocinchonin (Sk., ZWISGER, M. 23, 459) mit Chromschwefelsäure. — Bitter schmeckende Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser) (K., M. 2, 69, 70). Monoklin prismatisch (v. LANG, M. 2, 69; Z. Kr. 25, 525; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 756). F: 201°; siedet nicht unzersetzt oberhalb 300°; schwer sublimierbar (K., M. 2, 70). Schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, leicht in warmem Wasser und Alkohol; 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 0,477 Tle. (K., M. 2, 69). Reagiert schwach alkalisch (K., M. 2, 70). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Oxanilsäure-carbonsäure-(2) (Bd. XIV, S. 342) (K., M. 4, 157; 5, 16). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam erhält man eine Verbindung $C_{10}H_{12}O_2N_2$ (?) (gelbes Pulver; sehr schwach basisch; beginnt bei 100° sich zu verflüchtigen) und einen roten Farbstoff (K., M. 2, 83). Geht bei der Zinkstaub-Destillation in Chinolin über (K., M. 2, 58, 79). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 100–110° 4-Chlor-chinolin (K., M. 2, 78; Sk., M. 10, 730). Kynurin gibt mit Bromwasser eine Verbindung C_8H_7ONBr (?) (Flocken), die beim Kochen mit Alkohol x.x.x-Tribrom-kynurin liefert (BRIEGER, H. 4, 91). Kynurin liefert mit Chlorjod eine Verbindung C_8H_7ONI (bräunlicher Niederschlag; F: 275°; kaum löslich in Wasser) (DITTMAR, B. 18, 1618). Beim Kochen von Kynurin mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge entsteht Kynurin-äthyläther; die gleiche Verbindung entsteht aus Kynurin-silber beim Erhitzen mit Äthyljodid und Äther im Rohr auf 100° (W.; vgl. MEYER, M. 27, 262). Gibt beim Behandeln mit Diazomethan und wenig Methylalkohol in Äther Kynurin-methyläther (M., M. 27, 988). Liefert mit Acetylchlorid ein (nicht näher beschriebenes) Acetylderivat, das durch Wasser leicht zersetzt wird (K., M. 2, 76). Beim Kochen von Kynurin mit Benzoylchlorid erhält man 4-Chlor-chinolin (ELLINGER, RIESSER, B. 42, 3337). — Physiologisches Verhalten: v. FENYVÉSSY, H. 30, 561. — Die Lösung wird durch Ferrichlorid hellcarminrot gefärbt (K., M. 2, 70). Verdampft man Kynurin mit Kaliumchlorat und Salzsäure zur Trockne und übergießt dann mit Ammoniak, so färbt sich die Masse erst braun, dann grün und blau (JAFFRÉsche Reaktion) (FÜHNER, B. 36, 2714). — $2C_8H_7ON + HCl + 2H_2O$ (K., M. 2, 74). Nadeln. Monoklin prismatisch (v. LANG, M. 2, 74; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 757). F: 187° (SKRAUP, M. 10, 728). — $C_8H_7ON + HCl + H_2O$. Prismen (Sk., M. 9, 820). — Chloraurat. Citronengelbe Nadeln. F: 217° (Zers.) (M., M. 27, 989). — $2C_8H_7ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (K., M. 2, 72). F: 217° (Zers.) (E., R., B. 42, 3337).

γ -Chinolon-Derivate, die sich nur von der Oxoform $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH} \\ | \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \end{smallmatrix}$ ableiten lassen,

z. B. N-Alkyl- γ -chinolone, s. Syst. No. 3184.

4-Methoxy-chinolin, Kynurin-methyläther $C_{10}H_9ON = NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 4-Chlor-chinolin (MEYER, M. 27, 256, 258). Aus Kynurin beim Behandeln mit Diazomethan und etwas Methylalkohol in Äther (M., M. 27, 988). — F: 31° (M., M. 27, 258), 39–40° (CLEMO, PERKIN, Soc. 125 [1924], 1618), 41° (BAOKERBERG, Soc. 1933, 618). Kp: 245°; löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser (M., M. 27, 258). — Lagert sich bei der Destillation in 1-Methyl-chinolon-(4) um (M., M. 27, 258). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 164–166° (Zers.); leicht löslich in Wasser (M., M. 27, 989). — $C_{10}H_9ON + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Krystalle (aus heißer verdünnter Salzsäure). F: 196–197° (Zers.) (M., M. 27, 257). — $C_{10}H_9ON + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 188–190° (Zers.) (M., M. 27, 257), 201–202° (Cl., P.). — Chloroplatinat. Fast farblose Flitter. F: 227–228° (Zers.) (M., M. 27, 257).

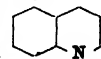
4-Äthoxy-chinolin, Kynurin-äthyläther $C_{12}H_{11}ON = NC_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. MEYER, M. 27, 262. — B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-chinolin mit Natrium-äthylat-Lösung auf 120° (WENZEL, M. 15, 461). Entsteht ferner beim Kochen von Kynurin mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge oder beim Erhitzen von Kynurin-Silber mit Äthyljodid

und Äther im Rohr auf 100° (W., *M.* 15, 466). — $K_{p_{20}}$: $186,5^\circ$; schwer löslich in Wasser und verd. Alkalilauge, sonst leicht löslich (W.). — Lagert sich bei ca. 360° in 1-Äthyl-chinolin-(4) um (M.). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) nur sehr langsam angegriffen (M.). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 190° Kynurin (W.). — $C_{11}H_{11}ON + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 169° (W.). — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 213° (Zers.) (W.).

4-Oxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-4-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot OH$ und **4-Oxy-chinolin-hydroxyäthylat, 1-Äthyl-4-oxy-chinoliniumhydroxyd** $C_{11}H_{13}O_2N = (HO)(C_2H_5)NC_6H_4 \cdot OH$. Als Chloride $Cl(CH_2)_nNC_6H_4 \cdot OH$ und $Cl(C_2H_5)_nNC_6H_4 \cdot OH$ können die Hydrochloride von N-Methyl- γ -chinolin und N-Äthyl- γ -chinolin (Syst. No. 3184) aufgefaßt werden.

x.x.x-Tribrom-4-oxy-chinolin, x.x.x-Tribrom-kynurin $C_6H_4ONBr_3 = NC_6H_2Br_3 \cdot OH$. B. Beim Behandeln von Kynurin oder Kynurensäure (Syst. No. 3340) mit Bromwasser und Kochen der hierbei erhaltenen flockigen Verbindung ($C_6H_4ONBr_3$?) mit Alkohol (BRIGER, *H.* 4, 90). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol; löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar.

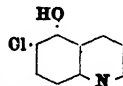
3. 5-Oxy-chinolin C_9H_7ON , s. nebenstehende Formel. B. Beim Schmelzen HO von Chinolin-sulfonsäure-(5) mit Alkalihydroxyd (RIEMERSCHMID, *B.* 16, 721; CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 47, 431; vgl. LELLMANN, *B.* 20, 2174; CLAUS, *J. pr.* [2] 37, 260). Beim Erhitzen von 5-Amino-chinolin mit rauchender Salzsäure im Rohr auf $215-220^\circ$ (CL., H., *J. pr.* [2] 47, 432). Aus 5-Amino-chinolin durch Ersatz der Amino- durch die Oxy-Gruppe mittels der Diazo-Verbindung (SKRAUP, *M.* 5, 533; C., H., *J. pr.* [2] 47, 431). — Nadeln (aus Alkohol). F: $224-228^\circ$ (Zers.) (R.), 224° (Zers.) (L.; vgl. CL., H.). Sublimierbar (CL., H.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (R.; CL., H.). Sehr leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, löslich in warmem Benzol und warmem Chloroform, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin (R.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien unter Gelbfärbung (R.). Löst sich sehr leicht in warmer Natriumcarbonat-Lösung und kann dieser Lösung durch Äther entzogen werden (R.). — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 2 (?) 5-Dioxy-chinolin (L.; vgl. DIAMANT, *M.* 16, 761). Liefert bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure 5-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (R.). Bei mehrstündigem Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak entsteht 5-Amino-chinolin (R.). Gibt mit Brom in Eisessig 8-Brom-5-oxy-chinolin und 6.8-Dibrom-5-oxy-chinolin (CL., *J. pr.* [2] 53, 335). — Gibt mit Eisenchlorid in wäbrig-alkoholischer Lösung eine braunrote Färbung (R.; vgl. S., *M.* 3, 560). — $C_9H_7ON + HCl$. Säulen. F: 240° (CL., H.). — $2C_9H_7ON + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orange gelbe Tafeln oder Nadeln (R.). F: 230° (Zers.) (CL., H.).



5-Methoxy-chinolin $C_{10}H_9ON = NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von 5-Oxy-chinolin, Kaliumhydroxyd, Methylalkohol und Methyljodid auf dem Wasserbad (O. FISCHER, *B.* 15, 1979; RIEMERSCHMID, Dissertation [München 1883], S. 23). — Öl. $K_{p_{20}}$: 275° (Zers.) (F.). Flüchtig mit Wasserdampf (F.; R.). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin (R.). — $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln (R.). — Pikrat $C_{10}H_9ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (R.).

5-Oxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-5-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus 5-Oxy-chinolin und Methyljodid bei 120° (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 47, 433). Bei der Behandlung des Jodids mit Kalilauge erhält man die freie Base (CL., H.; vgl. DECKER, ENGLER, *B.* 36, 1169). — Dunkelrote Säulen + 1 H_2O (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Jodid $C_{10}H_{11}ON \cdot I$. Braunrote Säulen oder goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 224° (CL., H.).

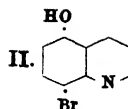
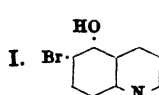
6-Chlor-5-oxy-chinolin C_9H_6ONCl , s. nebenstehende Formel. B. Man diazotiert 6-Chlor-5-amino-chinolin in verd. Schwefelsäure und setzt das Diazoniumsulfat mit verd. Kupferchlorür-Lösung um (CLAUS, SCHEDLER, *J. pr.* [2] 49, 365). — Nadeln. F: $183-184^\circ$. Sublimiert leicht. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. — $2C_9H_6ONCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus alkoh. Salzsäure).



Hydroxymethylat, 1-Methyl-6-chlor-5-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{10}O_2NCl = (HO)(CH_3)NC_6H_3Cl \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht, wenn man 6-Chlor-5-oxy-chinolin mit Methyljodid im Rohr im Dampfbad erhitzt (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 45, 250; CL., SCHEDLER, *J. pr.* [2] 49, 366). — Chlorid $C_{10}H_{10}ONCl \cdot Cl + H_2O$. B. Aus dem Jodid mit Silberchlorid (CL., H.). Gelbe Nadeln. F: $235-240^\circ$. Leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{10}H_{10}ONCl \cdot I$. Gelbe Nadeln. F: $199-201^\circ$ (Zers.) (CL., SCHEDLER).

6-Brom-5-oxy-chinolin C_9H_6ONBr , Formel I.

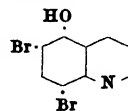
B. Beim Verkochen des aus 6-Brom-5-amino-chinolin erhaltenen Diazoniumsulfats (CLAUS, CÄSAR, *J. pr.* [2] 53, 338). — Gelbliche Nadeln. *F.*: 162°.

**8-Brom-5-oxy-chinolin** C_9H_6ONBr , Formel II.

B. Aus 5-Oxy-chinolin und 1 Mol Brom in kaltem Eisessig, neben 6.8-Dibrom-5-oxy-chinolin (CLAUS, *J. pr.* [2] 53, 335). — Nadeln. *F.*: ca. 190° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol.

6.8-Dibrom-5-oxy-chinolin $C_9H_4ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.*

Aus 5-Oxy-chinolin und 1 Mol Brom in Eisessig, neben 8-Brom-5-oxy-chinolin (CL., *J. pr.* [2] 53, 335). Aus 8-Brom-5-oxy-chinolin und 1 Mol Brom in Eisessig (CL., *J. pr.* [2] 53, 336). — Nadeln. Zersetzt sich bei 130–140° und ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Kaliumpermanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3).

**4. 6-Oxy-chinolin** C_9H_6ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Man

erhitzt 4-Nitro-phenol, salzsaures 4-Amino-phenol, Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Rückfluß zu mäßigem Sieden (SKRAUP, *M.* 3, 535, 545; D. R. P. 14 976; *Frdl.* 1, 179). Beim Erhitzen von 6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4) (WEIDEL, *M.* 2, 575; S., *M.* 4, 696). Beim Schmelzen von Chinolin-sulfonsäure-(6) mit Kaliumhydroxyd (HAPP, *B.* 17, 193) oder Natriumhydroxyd (Höchstes Farbw., D. R. P. 26430; *Frdl.* 1, 183). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). Sublimiert unterhalb des Schmelzpunktes (W.). *F.*: 193° (unkorr.); siedet oberhalb 360° (S., *M.* 3, 548). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser und Äther und noch schwerer in Chloroform und Benzol; leicht löslich in Säuren und Alkalien mit blaßgelber Farbe (S., *M.* 3, 547). — Gibt mit Chlorkalk-Lösung bei 0° α , β -Dioxy- β -[3-carboxy-pyridyl-(2)]-propionsäure der nebenstehenden Formel (O. ROSENHEIM, TAFEL, *B.* 26, 1505). Bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure entsteht 6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (BASF, D. R. P. 42871; *Frdl.* 1, 181). Beim Einleiten von Chlor in die wäBr. Lösung von salzsaurem 6-Oxy-chinolin erhält man 5.5-Dichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolin (FÜHNER, *B.* 38, 2714; *Ar.* 244, 611). Beim Einleiten von Chlor in die Lösung von 6-Oxy-chinolin in kaltem Eisessig entsteht erst 5-Chlor-6-oxy-chinolin und dann 5.5.7.8-Tetrachlor-6-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (ZINCKE, MÜLLER, *A.* 264, 210). 6-Oxy-chinolin gibt bei Einw. von Schwefelchlorür S_2Cl_2 x-Chlor-6-oxy-chinolin (EDINGER, *B.* 30, 2420; *J. pr.* [2] 56, 282). Wird von Brom in 5-Brom-6-oxy-chinolin übergeführt (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 44, 439). Bei Zusatz von Salzsäure zu einer mit Kalilauge versetzten Mischung von 6-Oxy-chinolin, Kaliumjodid und Chlorkalk erhält man 5-Jod-6-oxy-chinolin (CL., D. R. P. 78880; *Frdl.* 4, 1144). Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure 5-Nitroso-6-oxy-chinolin (MATHIUS, *B.* 21, 1886). Liefert bei vorsichtigem Erwärmen mit konz. Salspetersäure 5-Nitro-6-oxy-chinolin (S., *M.* 3, 551; 4, 698). Liefert bei der Sulfurierung ausschließlich 6-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (CLAUS, KAUFMANN, *J. pr.* [2] 55, 509). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak im Rohr auf 270–280° entsteht 6-Amino-chinolin (ZIEGLER, *B.* 21, 863). Beim Erhitzen von 6-Oxy-chinolin mit Tetrachlorkohlenstoff und wäBrig-alkoholischer Natronlauge (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 8, 322) oder beim Erhitzen von 6-Oxy-chinolin-Kalium mit Kohlendioxyd auf 160–170° unter Druck (SCHMITT, ALTSCHUL, *B.* 20, 2695) erhält man 6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) (vgl. BOBRANSKI, *J. pr.* [2] 134 [1932], 145). Beim Erwärmen von 6-Oxy-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 100° entsteht 1-Methyl-6-oxy-chinoliniumjodid (CL., HOWITZ, *J. pr.* [2] 42, 231). Beim Kochen von 6-Oxy-chinolin mit 1 Mol Methyljodid und 1 Mol methylalkoholischer Kalilauge bildet sich 6-Methoxy-chinolin (S., *M.* 3, 557), beim Erhitzen mit 1 Mol Kaliumhydroxyd und 2 Mol Methyljodid im Rohr auf 100° 1-Methyl-6-methoxy-chinoliniumjodid (CL., H., *J. pr.* [2] 56, 438). Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 6-Oxy-chinolin in alkal. Lösung entsteht 5-Benzolazo-6-oxy-chinolin (MATHIUS, *B.* 21, 1642). Beim Erhitzen mit 2-Chlor-chinolin entsteht [Chinoly-(2)]-[chinoly-(6)]-Äther (COHN, *M.* 17, 670). — 6-Oxy-chinolin gibt in wäBrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine blaßgelbe Färbung (S., *M.* 3, 547). — Salze: SKRAUP, *M.* 3, 549. — $C_9H_6ON + HCl + H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in heißem absolutem Alkohol, in konz. Salzsäure und konz. Natriumchlorid-Lösung. — $2C_9H_6ON + Cu(C_2H_3O_2)_2$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. 6-Oxy-chinolin-Lösung mit verd. Kupferacetat-Lösung (S.). Keilförmige Krystalle. Im auffallenden Licht fast schwarz, im durchfallenden amethyst-blau, nach dem Trocknen grauviolett. Etwas löslich in kochendem Alkohol mit grüner Farbe, unlöslich in Wasser. — $2C_9H_6ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. — Pikrat. Nadeln. *F.*: 235–236° (unkorr.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

6-Methoxy-chinolin (p-Chinanisol) C_9H_8ON = $NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-chinolin, Methyljodid und Kaliumhydroxyd in Methylalkohol (SKRAUP, *M.* 3, 557). Beim Erhitzen von p-Anisidin mit 4-Nitro-anisol, Glycerin und konz. Schwefelsäure

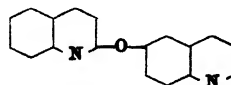
(S., *M.* 6, 762; BASF, D. R. P. 28324; *Frdl.* 1, 179). Beim Erhitzen von Chinin mit Alkali-hydroxyd (BUTLEROW, WYSCHEGRADSKI, *Ж.* 11, 322; *B.* 11, 1254; 12, 2094; vgl. S., *M.* 2, 593; 3, 532; 4, 699). — Bleibt bei -18° flüssig; Kp_{760} : 304–305° (Zers.); Kp_{760} : 193°; Kp_{760} : 186°; D_4^{20} : 1,1665; D_4^{25} : 1,1542; D_4^{30} : 1,1402 (S., *M.* 6, 763). Färbt sich an der Luft bald grün und dann rötlichviolett (S., *M.* 6, 763). Die Lösungen der Salze werden bei Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak grün (S., *M.* 6, 763). Die wäBr. Lösungen der Salze fluorescieren blau (S., *M.* 6, 763). — Liefert bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S., *M.* 6, 767; BASF, D. R. P. 30426; *Frdl.* 1, 180). Gibt bei der Nitrierung mit konz. Salpetersäure 5-Nitro-6-methoxy-chinolin (DECKER, ENGLER, *B.* 42, 1740). — Salze: S., *M.* 6, 763. — $C_{10}H_9ON + HCl + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_9ON + H_2SO_4$. Mäßig löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $C_{10}H_9ON + H_2SO_4$. Prismen. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $2C_{10}H_9ON + H_2CrO_7$. Goldgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Goldgelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

6-Äthoxy-chinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-Phenetidin mit 4-Nitro-phenol, Glycerin und konz. Schwefelsäure (GRIMAU, *Bl.* [3] 15, 23). — Flüssig. Kp : 290–292° (G.). Die Lösungen in Mineralsäuren fluorescieren (G.). — $C_{11}H_{11}ON + HCl + 2H_2O$. Nadeln. F : 224° (SONN, BENIRSCHKE, *B.* 54 [1921], 1732). — $C_{11}H_{11}ON + H_2SO_4$. Löst sich bei 25° in 50 Tln. Alkohol (G.).

6-Acetoxy-chinolin $C_{11}H_9O_2N = NC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-chinolin mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (SKRAUP, *M.* 3, 555; vgl. *M.* 3, 540). — Krystalle. Erweicht bei 35°, schmilzt bei 36–38°, bleibt jedoch leicht flüssig und scheidet sich auch aus Lösungen zunächst ölig aus. Kp : 298° (unkorr.). Löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Wird durch kochende Soda-Lösung verseift. — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Prismen.

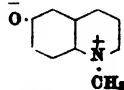
6-Benzoyloxy-chinolin $C_{16}H_{13}O_2N = NC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 6-Oxy-chinolin mit der 5-fachen Menge Benzoylchlorid (S., *M.* 3, 556). — Nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus Eisessig). F : 230–231° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in kochendem Eisessig, sehr schwer in kaltem Eisessig, fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther; fast unlöslich in Salzsäure.

[Chinoly-(-3)]-(chinoly-(-6))-äther $C_{18}H_{15}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit überschüssigem 6-Oxy-chinolin auf 175° (COHN, *M.* 17, 670). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F : 120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{18}H_{15}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.



6-Oxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-6-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{10}ON = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 6-Oxy-chinolin mit Methyljodid im Rohr bei 100° (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 43, 231). Die freie Base entsteht, wenn man das Jodid mit Kalilauge oder mit Silberoxyd behandelt (CL., H., *J. pr.* [2] 43, 521). — Hellgelbe Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol); zersetzt sich bei etwa 200° vollständig; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und heißem Chloroform, unlöslich in Äther; sehr starke Base; geht bei 14-tägigem Aufbewahren über konz. Schwefelsäure im Vakuum in 6-Oxy-chinolin-methylbetain (s. u.) über (CL., H., *J. pr.* [2] 43, 523). — Chlorid $C_{10}H_{10}ON \cdot Cl + H_2O$. *B.* Aus dem Jodid und Silberchlorid (CL., H., *J. pr.* [2] 43, 232; 43, 520). Hellgelbe Nadeln. Gibt bei 100° das Krystallwasser ab und zersetzt sich bei 270–275° (CL., H., *J. pr.* [2] 43, 520). — Jodid $C_{10}H_{10}ON \cdot I$. Krystallisiert wasserfrei aus Alkohol in grünlichgelben Blättchen, mit 1 H_2O aus Wasser in rötlichgelben Prismen, die bei 100° das Krystallwasser abgeben und sich bei 225–230° zersetzen (CL., H., *J. pr.* [2] 43, 231). — Sulfat $(C_{10}H_{10}ON)_2SO_4 + 5H_2O$. *B.* Aus dem Jodid und Silbersulfat (CL., H., *J. pr.* [2] 43, 521). Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Verliert bei 110° das Krystallwasser. — $2C_{10}H_{10}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Rötliche Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 255° (CL., H., *J. pr.* [2] 43, 520). — Rhodanid. *B.* Aus dem Jodid und Kaliumrhodanid in konzentrierter wäßriger Lösung (EDINGER, D. R. P. 80768; *Frdl.* 4, 1138). Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. F : 120°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in Glycerin.

Anhydro-[1-methyl-6-oxy-chinoliniumhydroxyd], 6-Oxy-chinolin-methylbetain $C_{10}H_{10}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, ENGLER, *B.* 36, 1171. — *B.* Durch Trocknen von 6-Oxy-chinolin-hydroxymethylat im Luftstrome bei 60–70° (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 43, 522; D., ENG.). — Dunkelrote Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (D., ENG.). Unlöslich in Benzol (D., ENG.). Sehr hygroskopisch; geht unter Wasseraufnahme wieder in 6-Oxy-chinolin-hydroxymethylat über (CL., H.). Gibt mit Salzsäure 6-Oxy-chinolin-ohlmethylat (CL., H.).



1-Methyl-6-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.
B. Das Jodid entsteht: aus 6-Oxy-chinolin, Methyljodid und Kaliumhydroxyd bei 100° im Rohr (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 58, 438); aus 6-Methoxy-chinolin und Methyljodid in Äther (SKRAUP, *M.* 6, 766) oder aus 6-Oxy-chinolin-methylbetail und Methyljodid bei 110° im Rohr (CL., H.). — Verhalten des Jodids gegen Alkalien und gegen Silberoxyd: CL., H. Das Jodid gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Methyl-6-methoxy-chinolin-(2) (H., BÄRLOCHER, *B.* 36, 457). — Chlorid $C_{11}H_{11}ON \cdot Cl + H_2O$. *B.* Aus dem Jodid und Silberchlorid (CL., H.). Prismen (aus Wasser). Verliert das Kristallwasser bei 100°. Zersetzt sich bei 234°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{11}H_{11}ON \cdot I$. Scheidet sich aus warmer wäBriger Lösung beim Erkalten in Form goldgelber Blättchen oder Nadeln mit 1 H_2O ab; krystallisiert aus heißer Lösung wasserfrei in goldgelben Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 235–240° (Zers.) (CL., H.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (S.).

1-Methyl-6-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$.
B. Das Jodid entsteht aus 6-Äthoxy-chinolin und Methyljodid im Rohr (Cl., H., J. pr. [2] 56, 442). — Chlorid $C_{11}H_{11}ON \cdot Cl + H_2O$. Nadeln. Verliert bei 100° das Krystallwasser. — Jodid $C_{11}H_{11}ON \cdot I + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser), die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Zersetzt sich bei 195–197°.


6 - Oxy - chinolin - hydroxyäthylat, 1 - Äthyl - 6 - oxy - chinoliniumhydroxyd
 $C_{11}H_{11}O_4N = (HO)(C_2H_5)NC_8H_6.OH$. *B.* Das Bromid entsteht aus 6-Oxy-chinolin und Äthylbromid im Rohr bei 100°; die freie Base wird aus dem Bromid durch Behandlung mit Natronlauge oder Silberoxyd erhalten (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 43, 625). — Rötliche Prismen mit 1 H₂O. Färbt sich gegen 70° tiefrot. Zersetzt sich gegen 140°. — Bromid $C_{11}H_{11}ON.Br$. Tafeln oder Säulen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 240—245°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Äthyl-6-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(C_2H_5)NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.
B. Das Jodid entsteht aus 6-Methoxy-chinolin und Äthyljodid (Höchster Farbww., D. R. P. 167770; *Frdd.* 8, 533; *C.* 1906 I, 1127). — Das Jodid gibt mit alkal. Kaliumferriocyanid-Lösung 1-Äthyl-6-methoxy-chinolin-(2) (DECKER, ENGLER, *B.* 36, 1175). Das Jodid liefert beim Kochen mit Chinaldin-jodäthylat in methylalkoholischer Kalilauge [1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-Äthyl-6-methoxy-chinolin-(4)]-methincyaninjodid (Syst. No. 3517) (H. F.; vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* 117 [1920], 579; M., POPK, *Photographic J.* 60 [1920], 185). Ein analog gebauter Farbstoff entsteht bei der Umsetzung des Jodids mit 2,6-Dimethyl-chinolin-jodäthylat in siedender alkoholischer Kalilauge (H. F.). — Jodid $C_{11}H_{11}ON \cdot I$. Gelbe Tafeln mit $1H_2O$ (aus Wasser) (D., E.). Krystalle (aus Alkohol); diese sind monoklin prismatisch (JERSCHOW, *Bull. de la Soc. franç. de Minéralogie* 27 [1904], 203; *Z. Kr.* 42 [1907], 287; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 755). Schmilzt wasserfrei bei 179° (D., E.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H. F.).

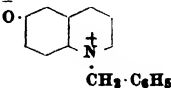
1-Äthyl-6-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{17}O_2N = (HO)(C_2H_5)NC_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$.
B. Das Bromid entsteht beim Erhitzen von 6-Äthoxy-chinolin mit Äthylbromid unter Zusatz von etwas Äther im Rohr auf 100° (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 56, 443). Das Jodid wird aus 6-Äthoxy-chinolin und Äthyljodid erhalten (Höcherster Farbw., D. R. P. 167770; C. 1906 I, 1127; *Frdl.* 8, 533). — Bromid $C_{11}H_{17}ON \cdot Br + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 100° im Kristallwasser; zersetzt sich bei 210°; sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (CL., H.). — Jodid. Gelbe Nadeln (H. F.).

6-Oxy-chinolin-hydroxybensylat, 1-Benzyl-6-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_9O_2N = (HO)(C_6H_4 \cdot CH_2)NC_6H_4 \cdot OH$. B. Das Chlorid entsteht aus 6-Oxy-chinolin und Benzylchlorid beim Erwärmen im Wasserbad; die freie Base wird beim Behandeln des Chlorids mit Kalilauge oder Ammoniak erhalten (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 43, 526). — Rote Säulen mit 2 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei 120—125°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Äther. — Chlorid $C_{11}H_9ON \cdot Cl + 1\frac{1}{2} H_2O$. Tafeln. Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 235—237°. — $2C_{11}H_9ON \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbes, krystallinisches Pulver.

Anhydro-[1-benzyl-6-oxo-chinoliniumhydroxyd], 6-Oxy-chinolin-benzylbetain $C_{15}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei 14-tägigem Trocknen von 1-Benzyl-6-oxo-chinoliniumhydroxyd im Exsiccator über Schwefelsäure (CL., H., *J. pr.* [2] 43, 530). — Dunkelrotes, äußerst hygroskopisches Pulver. — Löst sich in verd. Salzsäure unter Bildung von 6-Oxy-chinolin-chlorbenzylat.

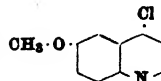


$CH_2 \cdot C_6H_5$



1-Benzyl-6-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{19}O_2N = (HO)(C_6H_5 \cdot CH_2)NC_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 6-Äthoxy-chinolin und Benzylchlorid bei 200° (Cl., H., *J. pr.* [2] 53, 444). — Chlorid $C_{18}H_{19}ON \cdot Cl + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 96° im Krystallwasser.

4-Chlor-6-methoxy-chinolin $C_{10}H_8ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Amino-6-methoxy-chinolin durch Diazotieren in Salzsäure mit Kaliumnitrit und Erwärmen der Lösung (HINSCHE, *M.* 17, 336). — Nadeln (aus Ligroin). *F:* 76,5° (unkorr.). — $C_{10}H_8ONCl + HCl$. Nadeln. *F:* 191°. — $C_{10}H_8ONCl + HCl + AuCl_3$. *F:* 177° (unkorr.).



5-Chlor-6-oxy-chinolin C_9H_7ONCl , s. nebenstehende Formel. *B.* Man leitet trocknes Chlor in eine kalt gehaltene Lösung von 6-Oxy-chinolin in Eisessig so lange ein, bis die Flüssigkeit eben nach Chlor riecht (ZINCKE, MÜLLER, *A.* 264, 211). Man läßt konz. Salzsäure bei 160—170° im Rohr auf 5-Brom-6-oxy-chinolin (HOWITZ, WITTE, *B.* 38, 1269) oder auf 5-Brom-6-äthoxy-chinolin (HOWITZ, BÄRLOCHER, *B.* 38, 888) einwirken. Man kocht salzsaures 5,5-Dichlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin mit verd. Alkohol (FÜHRER, *Ar.* 244, 613). Man trägt gepulvertes 5,5-Dichlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin in heiße Natriumdisulfit-Lösung ein und erhitzt bis zur vollständigen Auflösung (*F.*, *Ar.* 244, 614). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 198° (korr.) (*Z.*, *M.*; *F.*). Sublimiert unzersetzt (*Z.*, *M.*). — Beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes entsteht 5,5-Dichlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin (*F.*). Beim Einleiten von Chlor in die Eisessig-Lösung erhält man 5,5,7,8-Tetrachlor-6-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin (*Z.*, *M.*). — Salze: *Z.*, *M.* — $C_9H_7ONCl + HCl$. Gelbe Blätter oder Tafeln (aus heißer verdünnter Salzsäure). Schwer löslich in Essigsäure, löslich in Wasser. — $2C_9H_7ONCl + H_2SO_4$. Körniges Pulver (aus Alkohol). — $2C_9H_7ONCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure).



5-Chlor-6-äthoxy-chinolin $C_{11}H_{10}ONCl = NC_6H_4Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-6-oxy-chinolin mit Äthylbromid und alkoh. Natronlauge (HOWITZ, WITTE, *B.* 38, 1261). — Hellgelbe Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). *F:* 75°. Verwirrt an der Luft.

5-Chlor-6-acetoxy-chinolin $C_{11}H_9O_2NCl = NC_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 5-Chlor-6-oxy-chinolin mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, MÜLLER, *A.* 264, 213). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 102°.

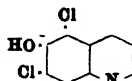
1-Methyl-5-chlor-6-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{14}O_2NCl = (HO)(CH_3)NC_6H_4Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{12}H_{14}ONCl \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-6-äthoxy-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (HOWITZ, WITTE, *B.* 38, 1262). Rötliche Säulen mit 1 H_2O (aus Wasser). *F:* 187° (Zers.). Liefert bei der Behandlung mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Methyl-5-chlor-6-äthoxy-chinolin-(2).

1-Äthyl-5-chlor-6-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{14}H_{18}O_2NCl = (HO)(C_2H_5)NC_6H_4Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{14}H_{18}ONCl \cdot I$. *B.* Aus 5-Chlor-6-äthoxy-chinolin und Äthyljodid im Rohr bei 100° (*H.*, *W.*, *B.* 38, 1262). Goldgelbe Nadeln oder rote Krystalle (aus Wasser, je nach der Schnelligkeit der Abkühlung). Beide Formen schmelzen bei 206°. Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung 1-Äthyl-5-chlor-6-äthoxy-chinolin-(2).

x-Chlor-6-oxy-chinolin $C_9H_7ONCl = NC_6H_4Cl \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Chlorschwefel S_2Cl_2 oder SCl_2 auf 6-Oxy-chinolin (EDINGER, *B.* 30, 2420; *J. pr.* [2] 56, 282). — Nadeln. *F:* 187°.

5,7-Dichlor-6-oxy-chinolin $C_9H_5ONCl_2$, s. nebenstehende Formel.

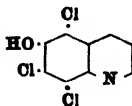
B. Beim Kochen von 5,5,7,8-Tetrachlor-6-oxo-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin mit sehr verd. Natriumdisulfit-Lösung (ZINCKE, MÜLLER, *A.* 264, 213; *Z.*, WINZHEIMER, *A.* 290, 333). Beim Erhitzen von 5,5,7-Trichlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin mit Wasser oder verd. Alkohol (*Z.*, *M.*, *A.* 264, 206). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 217°; sublimiert unzersetzt (*Z.*, *M.*). — Beim Behandeln mit Chlor in Eisessig wird 5,5,7,8-Tetrachlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin erhalten (*Z.*, *M.*). — $C_9H_5ONCl_2 + HCl + 2H_2O$. Gelbliche Körner (*Z.*, *M.*). — $2C_9H_5ONCl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln oder Warzen (*Z.*, *M.*).



5,7-Dichlor-6-acetoxy-chinolin $C_{11}H_7O_2NCl_2 = NC_6H_3Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5,7-Dichlor-6-oxy-chinolin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (*Z.*, *M.*, *A.* 264, 214). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 130°.

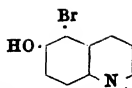
5,5,7-Trichlor-6-oxy-chinolin $C_9H_3ONCl_3$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Kochen von 5,5,7,8-Tetrachlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin mit überschüssiger Natriumdisulfit-Lösung (*Z.*, *M.*, *A.* 264, 215). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 244°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $C_9H_3ONCl_3 + HCl + H_2O$. Prismatische Nadeln. Wird beim Erwärmen mit Wasser zerlegt.



5,5,8-Trichlor-6-acetoxy-chinolin $C_{11}H_5O_2NCl_3 = NC_6H_2Cl_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 5,5,8-Trichlor-6-oxy-chinolin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (*Z.*, *M.*, *A.* 264, 216). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 139°.

5-Brom-6-oxy-chinolin C_9H_7ONBr , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Oxy-chinolin und Brom in Alkohol (SKRAUP, *M.* 3, 553), Eisessig oder Chloroform (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 44, 439, 442). Bei der Einw. von Brom auf 6-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (CL., KAUFMANN, *J. pr.* [2] 55, 523). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (S.), 186° (unkorr.) (CL., H., *J. pr.* [2] 44, 441; CL., K.). Schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol (S.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CL., H., *J. pr.* [2] 44, 441). — $C_9H_7ONBr + HBr$. Krystalle. Leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem absolutem Alkohol (S.). — $C_9H_7ONBr + HBr + 2Br$. Verliert allmählich 2 At. Brom (CL., H., *J. pr.* 52, 533). Liefert beim Erhitzen im Rohr auf 200—250° 5-Brom-6-oxy-chinolin und 3.5.7- (oder 3.5.8)-Tribrom-6-oxy-chinolin (CL., H., *J. pr.* [2] 52, 536). — $2C_9H_7ONBr + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln. Färbt sich gegen 260° dunkel, ist aber bei 300° noch nicht völlig zersetzt (CL., H., *J. pr.* [2] 44, 441).



5-Brom-6-methoxy-chinolin $C_{10}H_9ONBr = NC_5H_4Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-6-oxy-chinolin mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge unter geringem Überdruck (HOWITZ, BÄRLOCHER, *B.* 36, 459). — Nadeln (aus Alkohol). F: 94—95°.

5-Brom-6-äthoxy-chinolin $C_{11}H_{11}ONBr = NC_5H_4Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-6-oxy-chinolin mit Äthylbromid und alkoh. Kalilauge unter geringem Überdruck (H., B., *B.* 36, 459). Man diazotiert 5-Amino-6-äthoxy-chinolin und verkocht das Diazoniumsalz mit Kupferbromür (VIS, *J. pr.* [2] 48, 28). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81—82° (V.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—170° 5-Chlor-6-oxy-chinolin (H., B., *B.* 38, 888).

1-Methyl-5-brom-6-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{10}O_2NBr = (HO)(CH_3)NC_5H_4Br \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 5-Brom-6-oxy-chinolin und Methyljodid im Rohr auf 90—100°; durch Behandlung des Jodids mit feuchtem Silberoxyd wird die freie Base erhalten (H., B., *B.* 38, 889, 891). — Rote Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 218° (Zers.). — Chlorid $C_{10}H_{10}O_2NBr \cdot Cl + 2H_2O$. *B.* Aus dem Jodid mit frisch gefälltem Silberchlorid oder aus dem Hydroxyd mit verd. Salzsäure (H., B.). Bläugelbe Nadeln. F: 212—215°. — Jodid $C_{10}H_{10}O_2NBr \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 156—158° (Zers.). — $2C_{10}H_{10}O_2NBr \cdot Cl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbrote Prismen. F: 270°.

1-Methyl-5-brom-6-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2NBr = (HO)(CH_3)NC_5H_4Br \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{11}O_2NBr \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-6-methoxy-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 100—120° (H., B., *B.* 36, 460). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.).

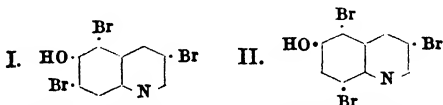
1-Methyl-5-brom-6-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_2NBr = (HO)(CH_3)NC_5H_4Br \cdot O \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{12}H_{13}O_2NBr \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-6-äthoxy-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 120° (H., B., *B.* 36, 460). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 215° (Zers.).

1-Äthyl-5-brom-6-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}O_2NBr = (HO)(C_2H_5)NC_5H_4Br \cdot OH$. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von 5-Brom-6-oxy-chinolin und Äthylbromid im Rohr auf 120—140°; aus dem Bromid erhält man durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd die freie Base (H., B., *B.* 38, 890, 892). — Rote Prismen mit 2 H_2O (aus Wasser). F: 204—206° (Zers.). — Bromid $C_{11}H_{13}O_2NBr \cdot Br$. Fast farblose Prismen. F: 235°.

1-Äthyl-5-brom-6-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{15}O_2NBr = (HO)(C_2H_5)NC_5H_4Br \cdot O \cdot C_2H_5$. — Bromid $C_{13}H_{15}O_2NBr \cdot Br$. Beim Erhitzen von 5-Brom-6-äthoxy-chinolin mit Äthylbromid im Rohr auf 150—160° (H., B., *B.* 36, 460). Tafelförmige Krystalle mit 3 H_2O (aus Wasser), die leicht verwittern und im Krystallwasser bei 80—85°, wasserfrei bei 195° schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

1-Benzyl-5-brom-6-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{15}O_2NBr = (HO)(C_6H_5 \cdot CH_2)NC_5H_4Br \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 5-Brom-6-oxy-chinolin mit Benzylchlorid auf 150—160°; durch Behandlung des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd wird die freie Base erhalten (H., B., *B.* 38, 890, 892). — Karmoisinrote Nadeln oder Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 112° (Zers.). — Chlorid $C_{16}H_{15}O_2NBr \cdot Cl + H_2O$. Gelbliche Säulen oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 100—105°, wasserfrei bei 139—140°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{16}H_{15}O_2NBr \cdot Cl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbrote Prismen. F: 198°.

3.5.7 (oder 3.5.8) - Tribrom - 6 - oxy-chinolin $C_9H_5ONBr_3$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxy-chinolin mit 3 Mol Brom oder von 5-Brom-6-oxy-chinolin mit 2 Mol Brom im Rohr auf 250° (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 52, 537). — Nadeln (aus Eisessig). F: 257°. Sublimiert leicht. Schwer löslich in

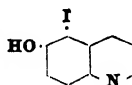


Alkohol und Mineralsäuren. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung 5-Brom-pyridin-dicarbonensäure-(2.3).

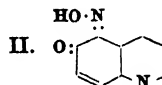
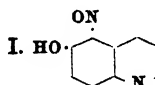
3.Bz.Bz-Tribrom-6-oxy-chinolin $C_9H_4ONBr_3 = NC_6H_4Br_3 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3.Bz.Bz-Tribrom-6-methoxy-chinolin mit gesättigter Salzsäure im Rohr auf 170–180° (SRPEK, *M.* 10, 706). Beim Erwärmen von 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit konz. Salzsäure und Brom (SK., *M.* 10, 709). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 218°. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 5-Brom-pyridin-dicarbonensäure-(2.3). Liefert beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure 3(?) -Brom-6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin.

3.Bz.Bz-Tribrom-6-methoxy-chinolin $C_{10}H_6ONBr_3 = NC_6H_4Br_3 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (SKRAUF, *M.* 6, 772) oder auf das trockne Hydrochlorid der 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(4) (SRPEK, *M.* 10, 705). — Nadeln (aus Xylol). *F.*: 233°; leicht löslich in heißem Alkohol und siedendem Eisessig (SK.). — Wird von konz. Salpetersäure zu 5-Brom-pyridin-carbonsäure-(3) oxydiert (SK.).

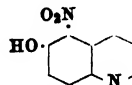
5-Jod-6-oxy-chinolin C_9H_4ONI , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Zusatz von Salzsäure zu einem Gemisch von 6-Oxy-chinolin, Kalilauge, Kaliumjodid und Chlorkalk unter Kühlung (CLAUS, D. R. P. 78880; *Frdl.* 4, 1144). — Krystallpulver. *F.*: 195°. Schwer löslich. — Hydrochlorid. Blättchen oder Körner (aus Wasser).



5-Nitroso-6-oxy-chinolin $C_9H_6O_2N_2$, Formel I, ist desmotrop mit Chinolinchinon-(5.6)-oxim-(5), Formel II, Syst. No. 3222.



5-Nitro-6-oxy-chinolin $C_9H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 6-Oxy-chinolin mit 4 Tln. konz. Salpetersäure (SKRAUF, *M.* 3, 551; 4, 698). Beim Erhitzen von 5-Nitro-6-äthoxy-chinolin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180–190° (VIS, *J. pr.* [2] 48, 29). Beim Erwärmen von Chinolinchinon-(5.6)-oxim-(5) mit Salpetersäure (MATHIEU, *B.* 21, 1887). Beim Kochen von 6-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) mit Salpetersäure (SCHMITT, ALTSCHUL, *B.* 20, 2697; vgl. BOBRANSKI, *J. pr.* [2] 134 [1932], 145). Bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,52) oder von Salpeterschwefelsäure auf 6-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) unter Kühlung (CLAUS, KAUFMANN, *J. pr.* [2] 55, 519). — Nadeln. *F.*: 139–140° (SK., *M.* 3, 553), 138–139° (V.), 136° (SCH., A.; B.). Sublimierbar (SK., *M.* 3, 553; V.). Leicht löslich in heißem Alkohol (SK., *M.* 3, 552). Leicht löslich in Alkalilauge und in Mineralsäuren (SK., *M.* 3, 552). Gibt in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Ferrichlorid eine rötliche Färbung (SK., *M.* 3, 552). Zerlegt Carbonate (SK., *M.* 3, 552). — Bariumsalz. Orangerote Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (SK., *M.* 3, 552). — $C_9H_6O_2N_2 + HNO_3 + H_2O$. Orangerote Prismen. Leicht löslich in warmem Alkohol (SK., *M.* 3, 552).



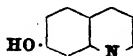
5-Nitro-6-methoxy-chinolin $C_{10}H_8O_2N_2 = NC_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 6-Methoxy-chinolin und konz. Salpetersäure (DECKER, ENGLER, *B.* 42, 1740). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 104–105° (unkorr.). Färbt sich am Licht. — Erhitzt man mit Dimethylsulfat und behandelt das Reaktionsprodukt mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung, so erhält man 1-Methyl-5-nitro-6-methoxy-chinolin-(2). — Hydrochlorid. Krystallinisch. *F.*: 219° (unkorr.). — Sulfat. Krystalle. *F.*: 205° (unkorr.). — $C_{10}H_8O_2N_2 + HNO_3$. Krystalle. *F.*: 195° (unkorr.). Löslich in warmem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat. *F.*: 211° (unkorr.). Löslich in Wasser und Alkohol.

5-Nitro-6-äthoxy-chinolin $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Äthoxy-chinolin beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,52) (VIS, *J. pr.* [2] 48, 27; DAHL & Co., D. R. P. 69035; *Frdl.* 3, 962) oder beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (GRIMAUX, *Bl.* [3] 15, 24). — Prismen oder Nadeln von süßem Geschmack (V.). *F.*: 110° (G.), 111° (V.; DA. & Co.). Löslich in 20 Tln. kaltem Alkohol (G.). — Nitrat. *F.*: 193°; fast unlöslich in kaltem Wasser (G.).

1-Methyl-5-nitro-6-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{12}O_4N_2 = (HO)(CH_3)NC_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht aus 5-Nitro-6-methoxy-chinolin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (DECKER, ENGLER, *B.* 42, 1740) sowie durch Erhitzen mit Dimethylsulfat und Umsetzung des Reaktionsprodukts mit konz. Kaliumjodid-Lösung (DE., E., *B.* 42, 1741). — Das Jodid gibt mit Alkalilauge einen rotbraunen Niederschlag [Carbinolbase(?); *F.*: 190° (unkorr.); löslich in Wasser und Alkohol]. — Jodid $C_{11}H_{11}O_4N_2 \cdot I$.

Krystalle (aus Wasser). F: 275° (unkorr.). Leicht löslich in warmem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Chromat. Orangerote Blättchen. Wird beim Erhitzen schwarz und zerfällt sich bei ca. 160°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (unkorr.).

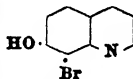
5. **7-Oxy-chinolin** C_9H_7ON , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von salzsaurem 3-Amino-phenol mit Glycerin, 3-Nitro-phenol und konz. Schwefelsäure; das durch fraktioniertes Fällen mit Kalilauge erhaltene Produkt wird über das saure Oxalat und das Hydrochlorid gereinigt (SKRAUP, M. 3, 535, 559; D. R. P. 14976; *Frdd.* 1, 178; vgl. a. LELLMANN, B. 20, 2175). Durch Verschmelzen von Chinolin-sulfonsäure-(7) mit Ätznatron und etwas Wasser (O. FISCHER, B. 15, 1979). Aus salzsaurem 7-Amino-chinolin durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 220° oder durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung bei 0—3° und Kochen der Reaktions-Lösung mit Wasser (CLAUS, MASSAU, J. pr. [2] 45, 238; 48, 176). — Prismen (aus absol. Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol oder Äther). Bräunt sich bei ca. 200° und schmilzt unter Schwärzung bei 235—238° (unkorr.) (SK.), 238—240° (CL., M.). Läßt sich bei raschem Erhitzen unzersetzt sublimieren (SK.). Leicht löslich in Alkohol mit gelber Farbe, sehr schwer in Wasser (SK.; F.); die Lösungen fluorescieren grün (SK.). Leicht löslich in Kalilauge und Barytwasser, schwer in Ammoniak (SK.). — Gibt in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine braunrote Färbung (SK.). — $C_9H_7ON + HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen (SK.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol, schwer in Salzsäure. — $2C_9H_7ON + Cu(C_2H_3O_2)_2$. Violette Prismen (SK.). In Alkohol mit grüner Farbe unter Zersetzung löslich. — $2C_9H_7ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (SK.). — Pikrat. Prismen (aus Alkohol). F: 244—245° (Zers.) (SK.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.



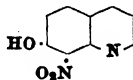
7-Benzoyloxy-chinolin $C_{15}H_{11}O_2N = NC_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von 7-Oxy-chinolin mit überschüssigem Benzoylchlorid (SKRAUP, M. 3, 567). — Prismen. F: 88° bis 89° (geringe Zers.). Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{15}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120°). Gelbe Krystalle.

7-Oxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-7-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_9H_{10}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht durch Erhitzen von 7-Oxy-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 130° (CLAUS, MASSAU, J. pr. [2] 45, 238). — Chlorid $C_9H_9ON \cdot Cl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 238°. — Jodid $C_{10}H_{10}ON \cdot I$. Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 251° (Zers.).

8-Brom-7-oxy-chinolin C_9H_7ONBr , s. nebenstehende Formel. B. Das Hydrobromid entsteht beim Behandeln von salzsaurem 7-Oxy-chinolin mit 2 Mol Brom in wäßr. Lösung und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (SKRAUP, M. 3, 565). — $C_9H_7ONBr + HBr$. Krystallkörner. F: 272 bis 273° (Bräunung). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung eine braunrote Färbung.



8-Nitro-7-oxy-chinolin $C_9H_7O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 7-Oxy-chinolin durch Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit heißem verdünntem Alkohol (SKRAUP, M. 3, 564). — Gelbe Blätter. F: 255° (Zers.) (unkorr.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung eine rotgelbe Färbung.



6. **8-Oxy-chinolin** (Chinophenol) C_9H_7ON , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von salzsaurem 2-Amino-phenol mit 2-Nitro-phenol, Glycerin und konz. Schwefelsäure (SKRAUP, M. 3, 536; D. R. P. 14976; *Frdd.* 1, 178). Beim Erhitzen von 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4) (WEIDEL, COBENZL, M. 1, 862). Beim Schmelzen von Chinolin-sulfonsäure-(8) mit Ätznatron und etwas Wasser (BEDALL, O. FISCHER, B. 14, 443, 1366; 15, 684). — Phenolatig riechende (B., F., B. 14, 443) Prismen (aus verd. Alkohol). F: 75—76° (B., F., B. 14, 443; F., B. 16, 713), 73—74° (SK.). Kp_{760} : 266,6° (korr.) (SK.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf (SK.). Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur (SK.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, leicht in absol. Alkohol, heißem Benzol und Chloroform (SK.). Die farblose Lösung in Alkohol wird auf Zusatz von Wasser gelb (SK.). Leicht löslich in verd. Alkaliläugen (B., F., B. 14, 443). Die Lösungen in Säuren und Alkalien sind gelb (SK.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (F., RENOUF, B. 17, 756). Gibt beim Verschmelzen der Natrium-Verbindung mit Natriumhydroxyd bei ca. 380° 2.8-Dioxy-chinolin, bei 390—400° 2.8.x-Trioxy-chinolin (DIAMANT, M. 16, 761, 771). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (B., F., B. 14, 1368). Beim Einleiten von Chlor in eine gekühlte Lösung von 8-Oxy-chinolin in Eisessig erhält man 5-Chlor-8-oxy-chinolin in geringer Menge, 5.7-Dichlor-8-oxy-chinolin und als Endprodukt 5.7.7-Trichlor-8-oxo-7.8-dihydro-chinolin (HEBERBRAND, B. 21, 2979, 2983; ZINCKE, Hb., A. 264, 198). 8-Oxy-chinolin gibt bei der Einw. von Schwefelchlorür 5.7-Dichlor-8-oxy-chinolin (EDINGER, B. 30, 2420; J. pr. [2] 56, 282). Bei der Einw. von



1 Mol Brom auf 8-Oxy-chinolin in Eisessig entstehen 5-Brom-8-oxy-chinolin und 5,7-Dibrom-8-oxy-chinolin (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 44, 444, 449; vgl. SK., *M.* 8, 543). Löst man auf 8-Oxy-chinolin in wäßriger oder salzsaurer Lösung Bromwasser im Überschuß einwirken, so erhält man 5,7-Dibrom-8-oxy-chinolin (B., F., *B.* 14, 1367). Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 8-Oxy-chinolin-hydrobromid entsteht ein rotes Additionsprodukt, das beim Aufbewahren unter Bromwasserstoff-Abspaltung in 5-Brom-8-oxy-chinolin und 5,7-Dibrom-8-oxy-chinolin übergeht (CL., H., *J. pr.* [2] 44, 444). Einw. von Jod: CL., D. R. P. 78880; *Frdl.* 4, 1144. 8-Oxy-chinolin gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure 5-Nitroso-8-oxy-chinolin (Syst. No. 3222) (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 10, 794; v. KOSTANECKI, *B.* 24, 152). Liefert bei Einw. von konz. Salpetersäure 5,7-Dinitro-8-oxy-chinolin (B., F., *B.* 14, 1368; vgl. SK., *M.* 8, 542; v. K., *B.* 24, 155). Überführung in Sulfonsäuren: LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* 10, 798, 801; CL., POSSELT, *J. pr.* [2] 41, 33, 40; FRITZSCHE & Co., D. R. P. 187869; *C.* 1907 II, 1667; *Frdl.* 8, 1200. 8-Oxy-chinolin liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak auf 180° 8-Amino-chinolin (B., F., *B.* 14, 2573). Gibt beim Kochen mit Tetrachlorkohlenstoff und alkoh. Kalilauge 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) (L., FL., *B.* 19, 2468; *M.* 8, 311; vgl. NIEMENTOWSKI, SUCHARDA, *B.* 49 [1916], 13, 18; MATSUMURA, SONE, *Am. Soc.* 53 [1931], 1431). Liefert beim Erwärmen mit Phenol und verd. Schwefelsäure eine in Wasser leicht lösliche Verbindung $C_{22}H_{20}O_{10}N_2S$ vom Schmelzpunkt 78–83° (LEMBACH & SCHLEICHER, D. R. P. 73117; *Frdl.* 3, 963). Liefert bei der Einw. von 1 Mol Formaldehyd in verd. Natronlauge eine Verbindung von 1 Mol 8-Oxy-5(oder 7)-oxymethyl-chinolin und 1 Mol Formaldehyd (MANASSE, *B.* 27, 2412; 35, 3846). Die Natriumverbindung liefert mit Chloressigsäure in alkoh. Lösung [Chinoly-(8)-oxy]-essigsäure (NAGEL, *M.* 18, 32); Umsetzung mit Chloressigsäure in wäßr. Lösung: N., *M.* 18, 43. Die Natriumverbindung wird beim Erhitzen im Kohlendioxidstrom auf 200° nicht verändert; beim Erhitzen der trocknen Natriumverbindung mit flüchtigem Kohlendioxid unter Druck auf 140–150° entsteht das Natriumsalz der 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 1217, 2690; v. HEYDEN Nachf., D. R. P. 39662; *Frdl.* 1, 236). 8-Oxy-chinolin gibt beim Erwärmen mit Chlorameisensäureäthylester in Abwesenheit oder in Gegenwart von Natrium Kohlensäureäthylester-[chinoly-(8)-ester] (L., *M.* 8, 439). Gibt beim Erhitzen mit äthylxanthogensaurem Kalium und absol. Alkohol auf 100° unter Druck 8-Oxy-chinolin-dithiocarbonsäure-(7) (L., FL., *M.* 9, 297). Gibt bei Behandlung mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung 5-Benzolazo-8-oxy-chinolin (MATHEUS, *B.* 21, 1644). Liefert beim Erhitzen mit 2-Chlor-chinolin auf 150–165° [Chinoly-(2)]-[chinoly-(8)]-äther (COHN, *M.* 17, 668). Färbt Aluminiumbeize gelb, Eisenbeize grau (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* 23, 3660; MÖHLAU, STEINIG, *C.* 1904 II, 1353). — 8-Oxy-chinolin-sulfat wurde (in Mischung mit Kaliumsulfat) unter dem Namen Chinosol als Antisepticum und Desinfektionsmittel vorgeschlagen (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 88520; *Frdl.* 4, 1147; BRAHM, *H.* 28, 439; ZERNIK, *C.* 1909 II, 1272). Verhalten von Chinosol im Tierkörper: BR., ROST, *C.* 1899 II, 396. — 8-Oxy-chinolin gibt beim Verbrennen am Platindraht eine grüne Flammenfärbung (MILBATH, *Ch. Z.* 23, 1249). Gibt mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung eine schwarzgrüne Färbung (SK.).

Salze und additionelle Verbindungen. — $C_8H_7ON + HCl + H_2O$. Gelbliche Nadeln (SKRAUP, *M.* 8, 539). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und konz. Salzsäure. — $C_8H_7ON + H_2SO_4 + 2(?)H_2O$. Hellgelbe Prismen (SK.). Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem absolutem Alkohol. — $2C_8H_7ON + H_2SO_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 177,5° (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 187943; *C.* 1907 II, 2001; *Frdl.* 8, 1199). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in absol. Äther. — $3C_8H_7ON + H_3PO_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 184° (FR. & Co.). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $Cu(C_8H_6ON)_2$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin und Kupferacetat in Alkohol (SKRAUP, *M.* 8, 541). Gelbe Tafeln. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol. — $AgC_8H_6ON + C_8H_7ON(?)$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin und Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung (VIS, *J. pr.* [2] 45, 530). Grüne Nadeln. Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 110–120° oder bei raschem Erhitzen auf 160°. — $2C_8H_7ON + AgNO_3(?)$. *B.* Aus 8-Oxy-chinolin und Silbernitrat in wäßrig-alkoholischer Lösung (V.). Zersetzt sich bei 180° unter Schwarzfärbung. Bei der Einw. von heißem Wasser entsteht 8-Oxy-chinolin. — $2C_8H_7ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln (SK.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_8H_7ON + C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Prismen. Sintert bei ca. 170°; F: 203–204° (unkorr.) (SK.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Benzol. — Succinat $2C_8H_7ON + C_6H_4O_4$. F: 138° (FR. & Co.). — Salicylat $2C_8H_7ON + C_6H_4O_3$. Gelbe Blättchen. F: 113° (FR. & Co.). Schwer löslich in Äther, Benzol und Alkohol, leicht in Wasser.

8-Methoxy-chinolin $C_{10}H_9ON = NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von salzsauerm 2-Amino-anisol mit 2-Nitro-anisol, Glycerin und konz. Schwefelsäure zu gelindem Sieden (SKRAUP, *M.* 8, 544). Durch Kochen von 8-Oxy-chinolin mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 2570). Durch Entamidieren von 5-Amino-8-meth-

oxy-chinolin (FREYSS, PAIRA, C. 1903 I, 35). — Krystalle. F: 46,5°; Kp₇₄₅: 282° (Fr., P.). Mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig (B., F.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 8-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (B., F.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf schwefelsaures 8-Methoxy-chinolin bei 0° erhält man neben anderen Produkten 5-Nitro-8-methoxy-chinolin (Vis, J. pr. [2] 48, 26; DAHL & Co., D. R. P. 65110; *Frdl.* 3, 960). — $C_{10}H_9ON + HCl$. Sehr hygroskopische Prismen (aus Alkohol + Äther) (B., F.). Sublimiert in Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rötlichgelbe Prismen (aus Wasser) (Sk.), gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol) (B., F.). Schwer löslich in Wasser und Äther (B., F.). — Pikrat $C_{10}H_9ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus absol. Alkohol) (B., F.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

8-Äthoxy-chinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen von 8-Oxy-chinolin mit Äthylbromid und alkoh. Kalilauge (O. FISCHER, B. 16, 717) oder alkoholisch-wäßriger Natronlauge (Vis, J. pr. [2] 45, 531; D. R. P. 60308; *Frdl.* 3, 957). — Nadeln. Kp₇₁₅: 285—287° (F.); Kp: 282—286° (V., J. pr. [2] 45, 532). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (F., RENOUF, B. 17, 759). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (V.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 8-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (F.). Gibt beim Kochen mit 1 Mol Brom in Eisessig 5-Brom-8-äthoxy-chinolin und 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin (CLAUS, HOWITZ, J. pr. [2] 56, 390). Das Hydrobromid gibt mit 1 Mol Brom in Chloroform ein Additionsprodukt (s. u.) (CL., H.). Erhitzt man dieses Additionsprodukt im Rohr auf 200°, so erhält man neben 8-Oxy-chinolin 5-Brom-8-oxy-chinolin und 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin; beim Kochen mit Wasser entsteht 5-Brom-8-äthoxy-chinolin (CL., H.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 8-Äthoxy-chinolin, zuerst bei 0°, dann auf dem Wasserbad, erhält man 5-Nitro-8-äthoxy-chinolin und 5.7-Dinitro-8-äthoxy-chinolin (V.). — Hydrobromid. Hygroskopisches Krystallpulver. F: ca. 222—223° (Zers.) (CL., H., J. pr. [2] 56, 391 Anm.). — $C_{11}H_{11}ON + HBr + 2Br$. Rote Krystalle. F: ca. 75—80° (CL., H.). — $C_{11}H_{11}ON + AgNO_3$. Nadeln (V., J. pr. [2] 45, 532). — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (V., J. pr. [2] 45, 532). — Pikrat. Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181° (F., R.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

8-Phenacyloxy-chinolin, ω -[Chinoly]-(8-oxy)-acetophenon $C_{17}H_{15}O_2N = NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von 8-Oxy-chinolin mit ω -Brom-acetophenon und alkoh. Kalilauge (ZIMMER & Co., D. R. P. 92755; *Frdl.* 4, 1337). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Äther, Benzol und Petroläther.

8-Acetoxy-chinolin $C_{11}H_9O_2N = NC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 8-Oxy-chinolin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (SKRAUP, M. 3, 540). — Öl. Kp: ca. 280° (unkorr.). Wird schon an der Luft allmählich verseift, leicht durch Kaliumcarbonat in Äther. Leicht löslich in verd. Salzsäure, schwer in Essigsäure. — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blätter. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem.

8-Benzoyloxy-chinolin $C_{15}H_{11}O_2N = NC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 8-Oxy-chinolin beim Kochen mit Benzoylchlorid (BEDALL, FISCHER, B. 14, 1367). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 118—120°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

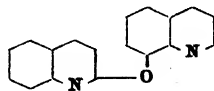
8-[Carbäthoxy-oxy]-chinolin, Kohlensäure-äthylester-[chinoly]-(8-ester) $C_{13}H_{11}O_3N = NC_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von 8-Oxy-chinolin mit Chlorameisensäureäthylester auf 110° (LIFFMANN, M. 8, 439). — Prismen (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Äther in der Hitze. — Wird von konz. Natronlauge bei Siedehitze unter Bildung von 8-Oxy-chinolin zersetzt. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° 8-Oxy-chinolin-hydrochlorid, Äthylchlorid und Kohlendioxyd. — $2C_{13}H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus verd. Salzsäure).

8-[Carboxy-methoxy]-chinolin, [Chinoly]-(8-oxy)-essigsäure $C_{11}H_9O_3N = NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Beim Erwärmen von Chloressigsäure mit der Natriumverbindung von 8-Oxy-chinolin in alkoholisch-wäßriger Lösung auf dem Wasserbad (NAGEL, M. 18, 32). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (unkorr.). Färbt sich beim Aufbewahren citronengelb. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. — Spaltet beim Erhitzen auf 200° Kohlensäure ab. — $C_{11}H_9O_3N + HCl$. Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 216°. Färbt sich beim Aufbewahren citronengelb. Leicht löslich in Wasser, schwerer in heißem Alkohol. — $C_{11}H_9O_3N + HI + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 193°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol. — $C_{11}H_9O_3N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle. F: 115°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, löslich in heißem Alkohol. — $KC_{11}H_9O_3N + H_2O$. Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — $AgC_{11}H_9O_3N$. Krystallmasse. Unlöslich in Alkohol und kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{11}H_9O_3N)_2$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{11}H_9O_3N + HgCl_2 +$

$3H_2O$. Krystalliner Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_9O_2N + HCl + SnCl_4 + H_2O$. Krystallmasse. Leicht löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser. — $Pb(C_{11}H_9O_2N)_2$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Würfel (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 210° .

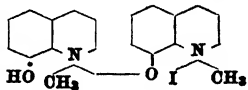
[8-Oxy-chinolin]-d-glykuronsäure $C_{18}H_{18}O_7N$ s. Syst. No. 4753 E.

[Chinolyl-(3)]-[chinolyl-(8)]-äther $C_{18}H_{13}ON_2$ s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-chinolin mit überschüssigem 8-Oxy-chinolin auf $150-165^\circ$ (COHN, M. 17, 668). — Gelbe Nadeln. F: 175° . Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. — $C_{18}H_{13}ON_2 + HCl$. Gelbliche Prismen. Wird durch Wasser sofort zerlegt. — $C_{18}H_{13}ON_2 + 2HCl + PdCl_2 + H_2O$. Braungelbe Nadelchen. Unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{13}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadelchen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser.



8-Oxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-8-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{10}H_9O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus 8-Oxy-chinolin und Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (CLAUS, HOWITZ, J. pr. [2] 42, 224; vgl. a. LIPPMANN, FLEISSNER, M. 10, 665); die freie Base erhält man aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberoxyd oder mit überschüssiger Kalilauge (CL., H., J. pr. [2] 45, 255, 257). — $C_{10}H_9O_2N + 2H_2O$. Dunkelrote Prismen (CL., MOHL, J. pr. [2] 54, 12). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Geht beim Erwärmen im Luftstrom auf $70-80^\circ$ in das Anhydrid $C_{10}H_7ON$ über, das beim Erhitzen mit Methyljodid auf 110° 1-Methyl-8-methoxy-chinoliniumjodid gibt (CL., M.). Das Jodid gibt bei Behandlung mit 0,5 Mol Kalilauge oder mit überschüssigem Barytwasser die Verbindung $C_{10}H_7O_2N_2I$ (s. u.) (CL., H., J. pr. [2] 42, 226; 45, 256). — Chlorid $C_{10}H_9ON \cdot Cl + 2H_2O$. Hellgelbe Krystalle. F: ca. 260° (Zers.) (CL., H., J. pr. [2] 42, 225). Leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{10}H_9ON \cdot I + H_2O$. Gelbe Krystalle. Triklin pinakoidal (JOLLES, M. 10, 666; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 755). Zersetzt sich bei 143° (L., FL.; vgl. CL., H.). Leicht löslich in Wasser (CL., H., J. pr. [2] 42, 224). — Sulfat $(C_{10}H_9ON)_2SO_4 + 3H_2O$. B. Durch Umsetzen des Jodids mit Silbersulfat (CL., H., J. pr. [2] 45, 259; CL., M., J. pr. [2] 54, 2). Gelbe Prismen und Säulen. F: 226° (CL., M.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Dichromat $(C_{10}H_9ON)_2Cr_2O_7 + 2H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln (CL., M.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_9ON \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rötliche Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 250° (CL., H., J. pr. [2] 42, 226; L., FL.). — Oxalat $(C_{10}H_9ON)_2C_2O_4 + H_2O$. Dunkelgelbe Krystalle (aus absol. Alkohol + absol. Äther). F: 151° (CL., M.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

Verbindung $C_{10}H_7O_2N_2I$ s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von 1 Mol Alkali auf 2 Mol 1-Methyl-8-oxy-chinoliniumjodid (CLAUS, HOWITZ, J. pr. [2] 42, 226; 45, 256; vgl. LIPPMANN, FLEISSNER, M. 10, 668). — Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 215° (CL., H., J. pr. [2] 42, 226). Liefert mit 1 Mol Kalilauge ein rotes Kaliumsalz (CL., H., J. pr. [2] 45, 256). Gibt beim Eindampfen mit Jodwasserstoffsäure 1-Methyl-8-oxy-chinoliniumjodid, beim Eindampfen mit Salzsäure neben diesem 1-Methyl-8-oxy-chinoliniumchlorid (CL., H., J. pr. [2] 42, 226). Reagiert mit Methyljodid im Rohr bei 100° unter Bildung von 1-Methyl-8-oxy-chinoliniumjodid und 1-Methyl-8-methoxy-chinoliniumjodid (CL., H., J. pr. [2] 42, 229).



1-Methyl-8-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{11}ON \cdot I$. B. Aus 8-Methoxy-chinolin und Methyljodid beim Erwärmen in Äther (CLAUS, HOWITZ, J. pr. [2] 42, 229). Aus der Verbindung $C_{10}H_7O_2N_2I$ (s. o.) beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (CL., H., J. pr. [2] 42, 229). Durch Einw. von Methyljodid auf das Anhydrid $C_{10}H_7ON$ des 1-Methyl-8-oxy-chinoliniumhydroxyds (s. o.) (CL., MOHL, J. pr. [2] 54, 11). Hellgelbe Blättchen oder Warzen mit $1H_2O$ (aus Wasser) (CL., H., J. pr. [2] 42, 229). F: 160° (Zers.); ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., M.).

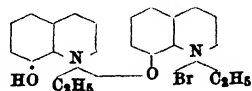
1-Methyl-8-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Das Jodid entsteht aus 8-Äthoxy-chinolin und Methyljodid in der Kälte (CLAUS, MOHL, J. pr. [2] 54, 14). — Chlorid $C_{11}H_{11}ON \cdot Cl + 2H_2O$. Säulen und Nadeln. F: 107° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{11}H_{11}ON \cdot I$. Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 200° . Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

8-Oxy-chinolin-hydroxyäthylat, 1-Äthyl-8-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(C_2H_5)NC_6H_4 \cdot OH$. B. Das Bromid entsteht durch Erhitzen von 8-Oxy-chinolin mit Äthylbromid im Rohr auf 100° (CLAUS, HOWITZ, J. pr. [2] 47, 426; CL., MOHL, J. pr. [2] 54, 6); die freie Base erhält man aus dem Bromid durch Behandeln mit überschüssiger heißer Kalilauge oder mit Silberoxyd (CL., H.). — Granatrote Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser) (CL., M.). F: 72° ; die wasserfreie Substanz zersetzt sich oberhalb 220° (CL., H.). Unlöslich in

Äther, leicht löslich in Alkohol (CL., H.). — Bromid $C_{11}H_{12}ON \cdot Br$. Gelbe Prismen mit $1\frac{1}{2} H_2O$ (aus Wasser) (CL., M.). F: 72°; die wasserfreie Substanz schmilzt bei 166° (CL., H.). — Jodid $C_{11}H_{12}ON \cdot I$ (vgl. CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 42, 224). Rote Nadeln. F: 202° (LIPP-MANN, FLEISSNER, *M.* 10, 671). — $2C_{11}H_{12}ON \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystalliner Niederschlag (L., FL.).

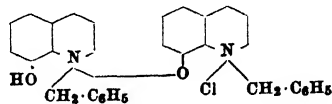
1-Äthyl-8-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{17}O_2N = (HO)(C_2H_5)NC_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Das Jodid entsteht aus 8-Äthoxy-chinolin und Äthyljodid (Vis, *J. pr.* [2] 45, 533). — Chlorid $C_{13}H_{17}ON \cdot Cl$. Hellgelbe Krystalle. F: 125–127°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{13}H_{17}ON \cdot I$. Gelbe Krystalle. F: 168–169°. — $2C_{13}H_{17}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orange-farbene Krystalle.

Verbindung $C_{23}H_{33}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von 1 Mol Kalilauge auf 2 Mol 1-Äthyl-8-oxy-chinoliniumbromid (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 47, 426; CL., MOHL, *J. pr.* [2] 54, 7). — Scharlachrote Nadeln mit 3 H_2O . Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 177° (CL., H.).



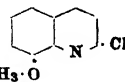
8-Oxy-chinolin-hydroxybenzylat, 1-Benzyl-8-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{16}H_{15}O_2N = (HO)(C_6H_5)CH_2NC_6H_5 \cdot OH$. B. Das Chlorid entsteht bei längerem Erhitzen von 8-Oxy-chinolin mit Benzylchlorid im Rohr auf 130–135° (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 47, 428; CL., MOHL, *J. pr.* [2] 54, 7); die freie Base erhält man aus dem Chlorid durch Behandeln mit überschüssigem heißem Alkali oder mit Silberoxyd (CL., H., *J. pr.* [2] 47, 429). — Wasserhaltige, dunkelgranatroten Prismen und Säulen. Schmilzt bei 66° im Krystallwasser; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 130–150° (CL., H.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (CL., H.). — Chlorid $C_{16}H_{15}ON \cdot Cl$. Goldgelbe Körner mit $1\frac{1}{2} H_2O$ (CL., M.). Schmilzt bei 72° im Krystallwasser; schmilzt wasserfrei bei 182° (CL., H.).

Verbindung $C_{23}H_{27}O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von 1 Mol Alkali auf 2 Mol 1-Benzyl-8-oxy-chinoliniumchlorid (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 47, 429; CL., MOHL, *J. pr.* [2] 54, 7). — Orangerote Nadeln und granatrote Säulen und Tafeln mit 3 H_2O (CL., M.). Schmilzt bei ca. 145° (CL., H.).



1-[β-Oxy-äthyl]-8-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}O_2N = (HO)(HO \cdot CH_2 \cdot CH_2)NC_6H_5 \cdot OH$. — Chlorid. B. Bei 10-tägigem Erhitzen von 8-Oxy-chinolin mit stark überschüssigem β-Chlor-äthylalkohol im Rohr auf 100° (WURTZ, *C. r.* 96, 1269). Gelbe Krystalle — $2C_{11}H_{13}O_2NCl + PtCl_4$.

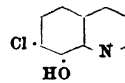
2-Chlor-8-methoxy-chinolin $C_{10}H_9ONCl$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 1-Methyl-8-methoxy-chinolin-(2) (Syst. No. 3239) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 160–180° (O. FISCHER, *B.* 35, 3680). — Tafeln (aus Äther). F: 82°. — $C_{10}H_9ONCl + HCl$. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). — $2C_{10}H_9ONCl + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure).



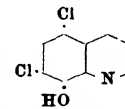
5-Chlor-8-oxy-chinolin C_9H_7ONCl , s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Chlor in eine gut gekühlte Lösung von 8-Oxy-chinolin in Eisessig, neben 5,7-Dichlor-8-oxy-chinolin (HEBE BRAND, *B.* 21, 2979). Beim Erhitzen von 5-Brom-8-oxy-chinolin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160–170° (HOWITZ, WITTE, *B.* 38, 1269). Beim Erhitzen von trockner 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) HO mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 170° (CLAUS, GIWARTOVSKY, *J. pr.* [2] 54, 389). — Nadeln (aus Methanol). F: 129–130° (H.), 125° (CL., G.). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. F: 253° (H.). — $2C_9H_7ONCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (H.). Schwer löslich in kalter verd. Salzsäure.



7-Chlor-8-oxy-chinolin C_9H_7ONCl , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 7-Brom-8-oxy-chinolin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160–170° (HOWITZ, WITTE, *B.* 38, 1269). Beim Erhitzen von 7-Chlor-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Schwefelsäure (CLAUS, GIWARTOVSKY, *J. pr.* [2] 54, 388). — Sublimiert in Nadeln (CL., G.). F: 145° (CL., G.), 146° (H., W.).



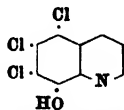
5,7-Dichlor-8-oxy-chinolin $C_9H_5ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Chlor in eine nicht gekühlte Lösung von 8-Oxy-chinolin in Eisessig (HEBE BRAND, *B.* 21, 2980). Bei der Einw. von Schwefelchlorür S_2Cl_2 oder Schwefelchlorid SCl_2 auf 8-Oxy-chinolin (EDINGER, *B.* 30, 2420; *J. pr.* [2] 56, 282). Beim Erhitzen von 5,7-Dibrom-8-oxy-chinolin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160–170° (HOWITZ, WITTE, *B.* 38, 1269). Aus 5,7,7-Trichlor-8-oxo-7,8-dihydro-chinolin beim Kochen mit Methanol, Alkohol, verd. Säuren oder



Natriumdisulfit-Lösung (H.E., B. 21, 2980). Beim Einleiten von Chlor in eine heiße Lösung von 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) in Salzsäure (CLAUS, GRWARTOVSKY, J. pr. [2] 54, 387). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180° (H.). Löslich in Benzin und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig (H.E.). — Löst sich leicht in Alkalilauge und Säuren mit gelber Farbe (H.E.). — Liefert bei der Einw. von Chlor in Chloroform 5.7.7-Trichlor-8-oxo-7.8-dihydro-chinolin (H.E.). — Gibt mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung einen schwarzen Niederschlag (H.E.). — $2C_9H_7ONCl_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln (H.E.).

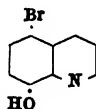
5.7-Dichlor-8-acetoxy-chinolin $C_{11}H_7O_2NCl_2 = NC_6H_4Cl_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 5.7-Dichlor-8-oxy-chinolin mit Acetanhydrid (HEBERBRAND, B. 21, 2981). — Krystalle (aus Benzin). F: 97—98°. — Wird schon durch Wasser verseift.

5.6.7-Trichlor-8-oxy-chinolin $C_9H_4ONCl_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Chlor in eine kalte Lösung von 8-Oxy-chinolin in Eisessig bis zur Sättigung und folgenden Kochen der von 5.7.7-Trichlor-8-oxo-7.8-dihydro-chinolin befreiten Lösung (HEBERBRAND, B. 21, 2979, 2981). Beim Behandeln von salzsauerm 5.6.7.7-Pentachlor-8-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin mit Wasser oder Natriumdisulfit-Lösung (H.E., B. 21, 2982). — Nadeln (aus Eisessig). F: 213—214° (H.E.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht in konz. Säuren (H.E.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CLAUS, HOWITZ, J. pr. [2] 52, 547). — $2C_9H_4ONCl_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln (H.E.). Wird erst bei 140—150° wasserfrei. — Natrium-salz. F: 270° (H.E.).



5.6.7-Trichlor-8-acetoxy-chinolin $C_{11}H_4O_2NCl_3 = NC_6H_2Cl_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 5.6.7-Trichlor-8-oxy-chinolin mit Acetanhydrid (HEBERBRAND, B. 21, 2982). — Krystalle (aus Eisessig + Acetanhydrid). F: 172—173°. Leicht zersetzlich.

5-Brom-8-oxy-chinolin C_9H_6ONBr , s. nebenstehende Formel. B. Neben 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin aus 8-Oxy-chinolin und 1 Mol Brom in Eisessig (CLAUS, HOWITZ, J. pr. [2] 44, 444). Beim Erhitzen von 5-Brom-8-oxy-chinolin-carbonsäure-(7) auf 200° (SCHMITT, ENGELMANN, B. 20, 2694). Aus 5-Amino-8-oxy-chinolin durch Ersatz der Amino-Gruppe durch Brom mittels der Diazoverbindung (CL., H., J. pr. [2] 44, 448). Aus 4-Brom-2-amino-phenol beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure nach SKRAUP (CL., H., J. pr. [2] 44, 448). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124° (unkorr.); sublimiert in Nadeln oder Blättchen; mit Wasserdampf leicht flüchtig; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser (CL., H., J. pr. [2] 44, 445, 446). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CL., H., J. pr. [2] 44, 448). Gibt mit 1 Mol Brom in Eisessig oder Chloroform bromwasserstoffsaures 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin (CL., H., J. pr. [2] 52, 540). Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf das Hydrobromid des 5-Brom-8-oxy-chinolins in Chloroform entsteht ein orangefarbenes Additionsprodukt, das beim Aufbewahren an der Luft oder beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen im Rohr auf 180° bromwasserstoffsaures 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin gibt (CL., H., J. pr. [2] 52, 540).



5-Brom-8-methoxy-chinolin $C_{10}H_8ONBr = NC_6H_4Br \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von 5-Brom-8-oxy-chinolin mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (HOWITZ, WITTE, B. 38, 1266). — Nadeln mit 3 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 82°. Verwittert leicht an der Luft.

5-Brom-8-äthoxy-chinolin $C_{11}H_{10}ONBr = NC_6H_4Br \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von 8-Äthoxy-chinolin mit 1 Mol Brom in Eisessig (CLAUS, HOWITZ, J. pr. [2] 56, 390). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Benzol). F: 55°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° 5-Brom-8-oxy-chinolin. — $2C_{11}H_{10}ONBr + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbroter, krystallinischer Niederschlag. F: 218—220° (Zers.).

1-Methyl-5-brom-8-oxy-chinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{10}O_2NBr = (HO)(CH_3)NC_6H_4Br \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 5-Brom-8-oxy-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 130—135°; die freie Base erhält man aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberoxyd oder durch Kochen mit überschüssiger konzentrierter Kalilauge (CLAUS, MOHL, J. pr. [2] 54, 9, 10). — Braunrote Krystalle. F: 180°. — Jodid $C_{10}H_9OBrN \cdot I$. Goldgelbe Blättchen mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol.

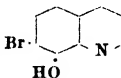
Verbindung $C_{10}H_{11}O_2N_2BrI$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von 1 Mol Alkali oder Ammoniak auf 2 Mol 1-Methyl-5-brom-8-oxy-chinoliniumhydroxyd (CLAUS, MOHL, J. pr. [2] 54, 9). — Blutrote Krystalle (aus Wasser). F: 182°.



1-Methyl-5-brom-8-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2NBr = (HO)(CH_3)NC_6H_4Br \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{10}ONBr \cdot I$. R. Aus 5-Brom-8-methoxy-chinolin und Methyljodid bei 80° (HOWITZ, WITTE, B. 38, 1266).

Bräunliche Krystalle (aus Wasser). F: 161°. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 1-Methyl-5-brom-8-methoxy-chinolon-(2).

7-Brom-8-oxy-chinolin C_9H_6ONBr , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 7-Brom-8-oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) beim Kochen mit Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr (CLAUS, GWARTOVSKY, *J. pr.* [2] 54, 379). — Sublimiert in Nadeln. F: 138°. — Liefert beim Bromieren 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin.



7-Brom-8-methoxy-chinolin $C_{10}H_8ONBr = NC_6H_4Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 7-Brom-8-oxy-chinolin mit Methyljodid und methylalkoholischer Natronlauge (HOWITZ, WITTE, *B.* 38, 1264). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78°.

1-Methyl-7-brom-8-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{10}O_2NBr = (HO)(CH_3)NC_6H_4Br \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{10}OBrN \cdot I$. *B.* Aus 7-Brom-8-methoxy-chinolin und Methyljodid bei 60° (HOWITZ, WITTE, *B.* 38, 1264). Rotbraune Nadeln (aus Wasser). F: 154° (Zers.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 1-Methyl-7-brom-8-methoxy-chinolon-(2).

5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin $C_9H_4ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen von 8-Oxy-chinolin in wäßriger oder salzsaurer Lösung mit überschüssigem Bromwasser (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 1367). Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 1 Mol 8-Oxy-chinolin in alkoh. Lösung (SKRAUP, *M.* 3, 543) oder in Eisessig (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 44, 444, 449) oder auf 5-Brom-8-oxy-chinolin in Eisessig oder Chloroform (CL., H., *J. pr.* [2] 52, 540) oder auf 7-Brom-8-oxy-chinolin (CL., GWARTOVSKY, *J. pr.* [2] 54, 379). Aus dem Brom-Additionsprodukt des 5-Brom-8-oxy-chinolin-hydrobromids beim Aufbewahren an der Luft, beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen im Rohr auf 180° (CL., H., *J. pr.* [2] 52, 540). Aus 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(5) in salzsaurer Lösung beim Behandeln mit Bromwasser (LIPPmann, FLEISSNER, *M.* 8, 315). Beim Kochen von 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) mit 2 Mol Brom in Eisessig (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 2694). Bei der Einw. von Brom oder Phosphorpentabromid auf 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) (CL., POSSELT, *J. pr.* [2] 41, 37; CL., G., *J. pr.* [2] 54, 377, 381). Aus 5.7-Dibrom-8-amino-chinolin durch Diazotieren und Kochen der Diazoniumsalz-Lösung mit Wasser (CL., H., *J. pr.* [2] 52, 540). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (unkorr.); sublimierbar; unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform, Alkohol, Eisessig und Benzol (CL., H., *J. pr.* [2] 44, 449). Unlöslich in verd. Säuren (B., F.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CL., H., *J. pr.* [2] 44, 449). Beim Erwärmen mit 1 Mol Brom in Chloroform oder Eisessig entsteht das Brom-Additionsprodukt des 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin-hydrobromids (s. u.) (CL., H., *J. pr.* [2] 52, 541, 543). Dasselbe Produkt entsteht bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin-hydrobromid in konz. Bromwasserstoffsäure oder in Chloroform (CL., H., *J. pr.* [2] 52, 544). Es gibt bei 24–30-stdg. Erhitzen im Rohr auf 250° 3.5.7-Tribrom-8-oxy-chinolin (CL., H., *J. pr.* [2] 52, 545). 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid 3.5.7-Tribrom-8-oxy-chinolin (CL., H., *J. pr.* [2] 52, 546; CL., G., *J. pr.* [2] 54, 381). Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine grünlichschwarze Färbung (S.). — $C_9H_4ONBr_2 + HBr$. Gelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 250° (CL., H., *J. pr.* [2] 52, 540). Wird beim Erwärmen mit Wasser sofort zersetzt. — $C_9H_4ONBr_2 + HBr + 2Br$. Gelbe Nadeln. Schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 180–185° unter Entwicklung von Bromdampf (CL., H., *J. pr.* [2] 52, 541). Spaltet beim Behandeln mit kaltem Wasser vorwiegend Bromwasserstoffsäure ab; beim Kochen mit Wasser, verd. Säuren oder Alkohol entsteht 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin.



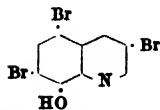
5.7-Dibrom-8-methoxy-chinolin $C_{10}H_6ONBr_2 = NC_6H_4Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (HOWITZ, WITTE, *B.* 38, 1267). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99°. Färbt sich allmählich violett.

5.7-Dibrom-8-[carboxy-methoxy]-chinolin, [5.7-Dibrom-chinoly-(8)-oxy]-essigsäure $C_{11}H_6O_5NBr_2 = NC_6H_4Br_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus [Chinoly-(8)-oxy]-essigsäure durch Einw. von Bromwasser (NAGEL, *M.* 18, 42). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (Bräunung). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

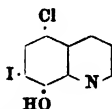
1-Methyl-5.7-dibrom-8-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{10}O_2NBr_2 = (HO)(CH_3)NC_6H_4Br_2 \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{10}OBr_2N \cdot I$. *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 5.7-Dibrom-8-methoxy-chinolin mit überschüssigem Methyljodid (HOWITZ, WITTE, *B.* 38, 1268). Gelbbraune Nadeln. F: 174°. Schwer löslich in Wasser. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 1-Methyl-5.7-dibrom-8-methoxy-chinolon-(2).

3.5.7-Tribrom-8-oxy-chinolin $C_8H_4ONBr_3$, s. nebenstehende Formel.

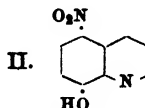
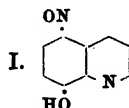
B. Durch Erhitzen von 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin mit Phosphorpentabromid im offenen Gefäß oder im Rohr auf 170° (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 52, 546; CL., GWARTOVSKY, *J. pr.* [2] 54, 381). Bei 24—30 stdg. Erhitzen des Brom-Additionsprodukts von 5.7-Dibrom-8-oxy-chinolin-hydrobromid im Rohr auf 250° (CL., H., *J. pr.* [2] 52, 545). Durch Erhitzen von 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Phosphorpentabromid im Rohr auf 160 — 170° (CL., POSSELT, *J. pr.* [2] 41, 39; CL., HEERMANN, *J. pr.* [2] 42, 342). — Nadeln (durch Sublimation). F: 169° bis 170° (CL., Ho.), 172 — 173° (CL., HEE.). Schwer löslich in kochendem Alkohol; leicht löslich in warmen verdünnten Alkalien (CL., Ho.), ziemlich leicht in wäsr. Ammoniak (CL., HEE.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(2.3) (CL., Ho., *J. pr.* [2] 52, 545).

**5-Chlor-7-jod-8-oxy-chinolin** C_8H_4ONClI , s. nebenstehende Formel.

B. Durch Behandeln eines Alkalisalzes des 5-Chlor-8-oxy-chinolins in wäsr. Lösung mit Jod in Kaliumjodid-Lösung oder mit Kaliumjodid und Hypochloriten (Basler chem. Fabr., D. R. P. 117767; C. 1901 I, 429; *Frdl.* 6, 1098). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 177 — 178° . Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig. Spaltet beim Kochen in Salzsäure Jod ab.



5-Nitroso-8-oxy-chinolin $C_8H_5O_2N_2$, Formel I, ist desmotrop mit Chinolinchinon-(5.8)-oxim-(5), Syst. No. 3222.



5-Nitro-8-oxy-chinolin $C_8H_5O_2N_2$, Formel II. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-8-äthoxy-chinolin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180 — 190° (VIS, *J. pr.* [2] 45, 537). Durch Oxydation von 5-Nitroso-8-oxy-chinolin (Syst. No. 3222) mit Salpetersäure (D: 1,38) (v. KOSTANECKI, *B.* 24, 154; vgl. VIS, *J. pr.* [2] 45, 539) oder mit Kaliumferricyanid in Kalilauge (VIS, *J. pr.* [2] 45, 540). Beim Erhitzen von 5-Nitro-8-oxy-chinolin-carbonsäure-(7) in Glycerin auf 200° (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 30, 2693). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 173° (SCH., E.; v. K.), 178° (VIS). Mit Wasserdampf flüchtig (v. K.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig und in heißer Salzsäure (SCH., E.); leicht löslich in Alkalien (VIS). — Färbt mit Eisenbeize getränkte Stoffe grün, mit Tonerdebeize getränkte gelb (v. K.). — Hydrochlorid. Weingelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 258° (VIS). — Ammoniumsalz. Braune Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen oder bei längerem Aufbewahren bei 100° (VIS). — $2C_8H_5O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 350° (VIS).

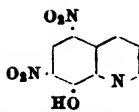
5-Nitro-8-methoxy-chinolin $C_9H_7O_2N_2 = NC_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf schwefelsaures 8-Methoxy-chinolin (VIS, *J. pr.* [2] 48, 26; DAHL & Co., D. R. P. 65110; *Frdl.* 3, 960). Durch Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-phenol-methyläther mit Arsensäure, Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 120 — 123° (FREYSS, PAIRA, C. 1903 I, 35). — Krystalle (aus Alkohol). F: $151,5^\circ$ (V.), 151° (F., P.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (V.). — Löst sich mit Zinn, Zinnchlorür oder Eisen und Salzsäure zu 5-Amino-8-methoxy-chinolin reduzieren (V.; D. & Co.).

5-Nitro-8-äthoxy-chinolin $C_{11}H_{11}O_2N_2 = NC_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 8-Äthoxy-chinolin bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) zuerst bei 0° , dann auf dem Wasserbad (VIS, *J. pr.* [2] 45, 534; D. R. P. 60308; *Frdl.* 3, 957). — Gelbe Nadeln. F: 128° . Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Zinn oder Zinnchlorür im Überschuß und Salzsäure zu 5-Amino-8-äthoxy-chinolin reduziert. — Nitrat. Nadeln und Säulen. F: 100° . Schwer löslich. — $2C_{11}H_{11}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 248° .

1-Methyl-5-nitro-8-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{14}O_2N_3 = (HO)(CH_3)NC_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{15}H_{13}O_2N_3 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-8-äthoxy-chinolin mit Methyljodid im Rohr (VIS, *J. pr.* [2] 45, 536). Rote Krystalle (aus Alkohol); gelbe Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 150° .

1-Äthyl-5-nitro-8-äthoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{17}H_{16}O_2N_3 = (HO)(C_2H_5)NC_6H_4(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{17}H_{15}O_2N_3 \cdot I$. Braune Nadeln mit $5H_2O$ (VIS, *J. pr.* [2] 45, 536).

5.7-Dinitro-8-oxy-chinolin $C_9H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf 8-Oxy-chinolin (BEDALL, FISCHER, *B.* 14, 1368; vgl. SKRAUP, *M.* 3, 542). Aus 5-Nitroso-8-oxy-chinolin (Syst. No. 3222) durch Behandeln mit siedender Salpetersäure (v. KOSTANECKI, *B.* 24, 155). Beim Erwärmen von 8-Oxy-chinolin-carbonsäure-(7) mit Eisessig und konz. Salpetersäure (SCHMITT, ENGELMANN, *B.* 20, 2692). Aus 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) durch Behandeln mit Salpetersäure (CLAUS, BAUMANN, *J. pr.* [2] 55, 473). — Goldgelbe Blättchen. F: 276° (Zers.) (SCH., E.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (SCH., E.). — Wird durch Zinnchlorür und konz. Salzsäure zu 5.7-Diamino-8-oxy-chinolin reduziert (CL., DEWITZ, *J. pr.* [2] 53, 538). Liefert beim Erhitzen mit konz. Ammoniak und etwas Alkohol im Rohr auf 180° 5.7-Dinitro-8-amino-chinolin (CL., D.). — Ammoniumsalz. Grünlichgelbes Krystallpulver. Beginnt bei 120° zu sublimieren (CL., D.). — $NaC_9H_4O_2N_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser) (CL., D.). — $KC_9H_4O_2N_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser) (CL., D.). — $Cu(C_9H_4O_2N_2)_2 + H_2O$. Hellgrüne Flocken (CL., D.). — $KC_9H_4O_2N_2 + AgNO_3 + \frac{1}{2} (?) H_2O$. Gelbbraunes, amorphes Pulver (CL., D.). — $KC_9H_4O_2N_2 + 2CaCl_2 + 6H_2O$. Hellgelber Niederschlag (CL., D.). — $KC_9H_4O_2N_2 + 2BaCl_2 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag (CL., D.). — $KC_9H_4O_2N_2 + Pb(NO_3)_2 + \frac{1}{2} (?) H_2O$. Gelber Niederschlag (CL., D.). — $2C_9H_4O_2N_2 + 4HCl + 2PtCl_6$. Dunkelgelbe Blättchen (aus rauchender Salzsäure) (CL., D.).



5.7-Dinitro-8-äthoxy-chinolin $C_{11}H_8O_2N_2 = NC_6H_4(NO_2)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. **B.** Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) auf 8-Äthoxy-chinolin (VIS, *J. pr.* [2] 45, 533). — Gelbe Nadeln. — $2C_{11}H_8O_2N_2 + 2HCl + PtCl_6 + 4H_2O$. Zersetzt sich an feuchter Luft.

8-Mercapto-chinolin, [Chinoly]-(8)]-mercaptan C_9H_7NS , s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Reduktion von Chinolin-sulfonsäure-(8)-chlorid mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (EDINGER, *B.* 41, 938). — Rote Nadeln mit $2H_2O$ (durch Einleiten von Kohlendioxyd in eine Lösung in Alkali). F: 58—59°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und Ligroin, etwas schwerer in Wasser. Schmilzt im Exsiccator unter Abgabe des Krystallwassers zu einer violetten Flüssigkeit, die an der Luft wieder zu roten Krystallen erstarrt. — Geht bei längerem Aufbewahren an der Luft oder bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung in Di-[chinoly]-(8)]-disulfid über. — Zinndoppelsalz. Gelbe, krystallwasserhaltige Prismen (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 270°. Löslich in Alkali.



8-Äthylmercapto-chinolin, Äthyl-[chinoly]-(8)]-sulfid $C_{11}H_{11}NS = NC_6H_4 \cdot S \cdot C_2H_5$. **B.** Durch Erhitzen von [Chinoly]-(8)]-mercaptan mit Äthylbromid in Natriumäthylat-Lösung (E., *B.* 41, 941). — Farblose Nadeln. F: 51°.

8-Benzylmercapto-chinolin, Benzyl-[chinoly]-(8)]-sulfid $C_{15}H_{13}NS = NC_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. **B.** Aus [Chinoly]-(8)]-mercaptan und Benzylchlorid unter Zusatz von Natronlauge (E., *B.* 41, 939). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 112°.

8-Benzoylmercapto-chinolin, Benzoyl-[chinoly]-(8)]-sulfid $C_{16}H_{11}ONS = NC_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$. **B.** Aus [Chinoly]-(8)]-mercaptan und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (E., *B.* 41, 938). — Prismen (aus Alkohol). F: 110°.

8-Rhodan-chinolin, [Chinoly]-(8)]-rhodanid $C_{10}H_7N_2S = NC_6H_4 \cdot S \cdot CN$. **B.** Aus [Chinoly]-(8)]-mercaptan und Jodcyan in Natriummethylat-Lösung (E., *B.* 41, 940). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 89°.

N-Phenyl-S-[chinoly]-(8)]-isothioharnstoff $C_{15}H_{11}N_2S = NC_6H_4 \cdot S \cdot C(NH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ bezw. $NC_6H_4 \cdot S \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot C_6H_5$. **B.** Beim Erwärmen von 8-Rhodan-chinolin mit Anilin (E., *B.* 41, 941). — Gelbbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 142°.

Di-[chinoly]-(8)]-disulfid $C_{18}H_{13}N_2S_2 = [NC_6H_4 \cdot S]_2$. **B.** Aus [Chinoly]-(8)]-mercaptan bei längerem Aufbewahren an der Luft oder bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (E., *B.* 41, 939). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 206°.

5-Brom-8-mercapto-chinolin C_9H_6NBrS , s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Reduktion von 5-Brom-chinolin-sulfonsäure-(8)-chlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure (E., *B.* 41, 943). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 69°. Fast unlöslich in Wasser; die Lösungen in wasserhaltigem Alkohol oder Aceton sind rötlich. — Zinndoppelsalz. Krystalle (aus konz. Salzsäure).



5-Brom-8-benzoylmercapto-chinolin $C_{16}H_{10}ONBrS = NC_6H_4Br \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$. **B.** Aus 5-Brom-8-mercapto-chinolin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (E., *B.* 41, 943). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 115°.

Bis-[5-brom-chinolyl-(8)]-disulfid $C_{18}H_{10}N_2Br_2S_2 = [NC_6H_4Br \cdot S]_2$. *B.* Aus 5-Brom-8-mercapto-chinolin beim Aufbewahren an der Luft oder bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (*E.*, *B.* 41, 943). — Nadeln. *F.*: 193°.

7. Derivate von Oxy-chinolinen C_8H_7ON mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppe.

2-Chlor-x-oxy-chinolin $C_8H_6ONCl = NC_6H_4Cl \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von Phosphor-pentachlorid auf 2-x-Dioxy-chinolin (*S.* 173) (FRIEDLAENDER, WEINBERG, *B.* 15, 2685). — Blätter (aus verd. Alkohol). *F.*: 180°.

x-Nitro-x-oxy-chinolin $C_8H_6O_2N_2 = NC_6H_4(NO_2) \cdot OH$. *B.* Bei längerem Erwärmen der sirupösen Masse, die neben Cinchoninsäure bei der Oxydation von Cinchonin mit Chrom-säure erhalten wird, mit Salpetersäure (WEIDEL, HAZURA, *M.* 3, 773). — Nadeln. Sublimiert teilweise und schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren und in Eisessig. Löst sich in Ammoniak mit intensiv gelber Farbe. — $2C_8H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Säulen. Monoklin prismatisch (BÄEZINA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 757).

x,x-Dinitro-x-oxy-chinolin $C_8H_4O_2N_4 = NC_6H_2(NO_2)_2 \cdot OH$. *B.* Entsteht in kleiner Menge beim Eintragen von Chinolinnitrat in ein Gemisch von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure (DUFTON, *Soc.* 61, 784). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 255°.

8. 1-Oxy-isochinolin bzw. 1-Oxo-1,2-dihydro-isochinolin, Isochinolon-(1) C_8H_7ON ,

Formel I bzw. II, **Isocarbostyrl**. Die Stellungenbezeichnung gilt auch für die von „Isocarbostyrl“ abgeleiteten Namen. — *B.* Durch Erhitzen von Isocumarin (Bd. XVII, S. 333) mit alkoh. Ammoniak auf 120–130° oder mit wäßr. Ammoniak auf 150–160° (BAMBERGER, FREW, *B.* 27, 208). Neben Isocarbostyrl-carbonsäure-(4) beim Erhitzen von Isocumarin-carbonsäure-(4) (Bd. XVIII, S. 431) mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak (DIECKMANN, MEISER, *B.* 41, 3266). Man erhitzt Isochinolin mit Kalium erst auf dem Wasserbad, dann auf 170–180°, läßt das Reaktionsprodukt an der Luft erkalten und behandelt mit absol. Alkohol (FERNAU, *M.* 14, 60). Beim Erhitzen eines Gemisches von Isochinolin und Isochinolin-hydrochlorid im Sauerstoffstrom auf 280° (*FE.*, *M.* 14, 68). Durch Einw. von Jodwasserstoffsäure (*Kp.*: 127°) und rotem Phosphor bei 170–190° auf 1,4-Dioxy-isochinolin (GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 985), 1,4-Dioxy-3-acetyl-isochinolin (*G.*, *C.*, *B.* 33, 2631) und 1,4-Dioxy-3-benzoyl-isochinolin (*G.*, *C.*, *B.* 33, 2633). Beim Erhitzen von Isocarbostyrl-carbonsäure-(3) oder ihrem Silbersalz (*B.*, KIRSCHLITZ, *B.* 25, 1145) und von Isocarbostyrl-carbonsäure-(4) (*D.*, *M.*). — Nadeln (aus Benzol, Alkohol oder Wasser), Tafeln (aus Alkohol beim Verdunsten). Monoklin prismatisch (*v. LANG*, *M.* 14, 61; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 805). *F.*: 207–208° (*G.*, *C.*, *B.* 33, 985), 208–209° (*B.*, *K.*), 209° (unkorr.) (*FE.*). Sublimierbar (*B.*, *K.*; *FE.*). — Fast unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser (*FE.*), schwer löslich in kaltem Äther und Benzol (*B.*, *K.*), leicht in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (*FE.*). — Gibt bei der Zinkstaubdestillation Isochinolin (*B.*, *K.*; *FE.*). Liefert beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 1-Chlor-isochinolin (*G.*, *C.*, *B.* 33, 985). Liefert mit Methyljodid in siedender methylalkoholischer Kalilauge 2-Methyl-isochinolon-(1) (Syst. No. 3184); beim Erhitzen des Silbersalzes mit Methyljodid auf 100° erhält man 1-Methoxy-isochinolin (*s. u.*) (*FE.*). — $2C_8H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (*FE.*). Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure. Wird durch Wasser zersetzt.

1-Methoxy-isochinolin, Isocarbostyrl-methyläther $C_9H_9ON = NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des Isocarbostyrls und Methyljodid bei 100° (FERNAU, *M.* 14, 66). — Öl. Erstarrt im Eis-Kochsalz-Gemisch nicht. *Kp.*: ca. 240°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. *F.*: 156°. Schwer löslich in Wasser.

1-Oxy-isochinolin-hydroxymethylat, 2-Methyl-1-oxy-isochinoliniumhydroxyd $C_9H_9O_2N = (HO)(CH_2)NC_6H_4 \cdot OH$. Als 2-Methyl-1-oxy-isochinolinium-chloroplatinat kann das Chloroplatinat des N-Methyl-isochinolons (Syst. No. 3184) aufgefäßt werden.

3-Chlor-1-oxy-isochinolin, 3-Chlor-isocarbostyrl C_8H_6ONCl , *s.* nebenstehende Formel. *B.* Neben 3-Chlor-4-äthoxy-isochinolin beim Erhitzen von 1,3-Dichlor-isochinolin mit alkoh. Natronlauge oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 100° (GABRIEL, *B.* 19, 2358). Durch Erhitzen von 3-Chlor-1-methoxy-isochinolin mit Chlorwasserstoff-Gas auf 150° (*G.*, *B.* 19, 2360). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 218–220°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer



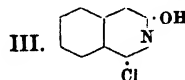
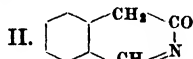
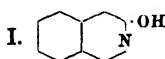
in Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Gibt mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge 2-Methyl-3-chlor-isochinolon-(1) (Syst. No. 3184).

3 - Chlor - 1 - methoxy - isochinolin, **3 - Chlor - isocarbostyryl - methyläther** $C_{10}H_9ONCl = NC_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1.3-Dichlor-isochinolin mit Natriummethylat-Lösung auf 100° (GABRIEL, *B.* 19, 2359). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 73° bis 74°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Gas auf 150° 3-Chlor-1-oxy-isochinolin, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° im Rohr 1.3-Dioxy-isochinolin (Homophthalimid, *S.* 176).

3-Chlor-1-äthoxy-isochinolin, **3-Chlor-isocarbostyryl-äthyläther** $C_{11}H_{10}ONCl = NC_6H_4Cl \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Natronlauge oder wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 1.3-Dichlor-isochinolin, neben geringeren Mengen 3-Chlor-1-oxy-isochinolin (GABRIEL, *B.* 19, 2358). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 37—37,5°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

9. 3-Oxy-isochinolin bzw. **3-Oxo-3.4-dihydro-isochinolin** C_9H_7ON , Formel I bzw. II.

1-Chlor-3-oxy-isochinolin C_9H_6ONCl , Formel III. *B.* Neben 1.3-Dichlor-isochinolin beim Erhitzen von 1.3-Dioxy-isochinolin (Homophthalimid, *S.* 176) mit Phosphoroxy-

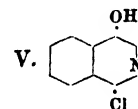
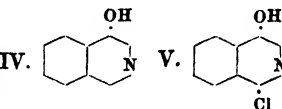


chlorid auf 150—170° (GABRIEL, *B.* 19, 2355). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 195—197° (Zers.). Schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Äther, Eisessig und heißem Alkohol. Löslich in Alkalilaugen. — Gibt mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge bei 100° 1-Chlor-3-methoxy-isochinolin.

1-Chlor-3-methoxy-isochinolin $C_{10}H_9ONCl = NC_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Chlor-3-oxy-isochinolin, Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge bei 100° (GABRIEL, *B.* 19, 2356). — Fruchtartig riechende Krystalle. *F.*: 66—67°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. Unlöslich in Alkalien.

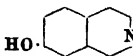
10. 4-Oxy-isochinolin C_9H_7ON , Formel IV.

1-Chlor-4-oxy-isochinolin C_9H_6ONCl , Formel V. *B.* Neben geringeren Mengen 1.4-Dichlor-isochinolin beim Erhitzen von 1.4-Dioxy-isochinolin mit Phosphoroxychlorid auf 160° bis 170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 986). — Nadeln (aus Eisessig). Trübt sich bei 100°; *F.*: 195—196° (Zers.). Löslich in starker Salzsäure und in Alkalilaugen. — Gibt mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge 1-Chlor-4-methoxy-isochinolin (s. u.).



1-Chlor-4-methoxy-isochinolin $C_{10}H_9ONCl = NC_6H_4Cl \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Chlor-4-oxy-isochinolin beim Kochen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 987; 34, 1654). Durch Kochen von 1-Oxy-4-methoxy-isochinolin mit Phosphoroxychlorid (G., C., *B.* 35, 2422). — Krystalle. *F.*: 77°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; löslich in 10%iger Salzsäure; wird daraus durch Wasser wieder gefällt (G., C., *B.* 33, 987). — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) zu 1-Chlor-4-oxy-isochinolin verseift, beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200° zu Tetrahydroisochinolin reduziert (G., C., *B.* 33, 988).

11. 7-Oxy-isochinolin C_9H_7ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Oxy-benzalaminoacetal (Bd. VIII, *S.* 60) durch Einw. von ca. 76%iger Schwefelsäure in der Kälte (FRITSCH, *A.* 286, 10, 12; D. R. P. 86581; *Frdl.* 4, 1150). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 226—227°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in Säuren und Alkalilaugen, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen. — Hydrochlorid. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 181—190°. — $2C_9H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. *F.*: 252° (Zers.) bei raschem Erhitzen.



7-Methoxy-isochinolin $C_{10}H_9ON = NC_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Methoxy-benzalaminoacetal (Bd. VIII, *S.* 60) durch Einw. von ca. 76%iger Schwefelsäure in der Kälte (FRITSCH, *A.* 286, 10, 13; vgl. D. R. P. 85566; *Frdl.* 4, 1149). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 49°. Kp₂₆: 194—195°; Kp₂₄: 182—186°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Zeigt in verdünnter saurer Lösung blauviolette Fluorescenz. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol 7-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydroisochinolin. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 221°. Schmeckt bitter. — Sulfat. Prismen (aus Alkohol). Hat keinen scharfen Schmelzpunkt. — Dichromat. Nadeln (aus Wasser). — $2C_{10}H_9ON + 2HCl +$

PtCl₄. Fleischfarbene Nadeln. F: 235–236° (Zers.). — Pikrat. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 194–195°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

7-Äthoxy-isochinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3-Äthoxy-benzalamino-acetal (Bd. VIII, S. 61) durch Einw. von ca. 76%iger Schwefelsäure in der Kälte (FARRSCH, A. 286, 9, 14; vgl. D. R. P. 85566; *Frdl.* 4, 1149). Durch Behandeln von 7-Oxy-isochinolin mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (F., A. 286, 15). — F: 7–9°. Kp₆₀: 199°; Kp₂₇: 182° bis 183°. D₄²⁰: 1,0768. n_D: 1,6062. Zeigt in verdünnter saurer Lösung bläulivette Fluorescenz. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol 7-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. — Sulfat. Prismen (aus Alkohol). — Dichromat. Gelbbraune Prismen (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellrötlichgelbe Nadeln. F: 245° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 202°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

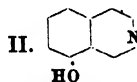
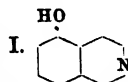
2-Methyl-7-methoxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}O_2N = (HO)(CH_3)NC_2H_5 \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid. *B.* Aus 7-Methoxy-isochinolin und Methyljodid (FARRSCH, A. 286, 14). Gelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 196–197°. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Methyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin.

2-Methyl-7-äthoxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{15}O_2N = (HO)(CH_3)NC_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. — Jodid. *B.* Aus 7-Äthoxy-isochinolin und Äthyljodid (FARRSCH, A. 286, 15). Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 193–194°. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Methyl-7-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin.

2-Äthyl-7-methoxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{17}O_2N = (HO)(C_2H_5)NC_2H_5 \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid. *B.* Aus 7-Methoxy-isochinolin und Äthyljodid (FARRSCH, A. 286, 14). Bläßgelbe Prismen. F: 178–179°. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Äthyl-7-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin.

2-Äthyl-7-äthoxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{13}H_{19}O_2N = (HO)(C_2H_5)NC_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. — Jodid. *B.* Aus 7-Äthoxy-isochinolin und Äthyljodid (FARRSCH, A. 286, 15). Bläßgelbe Prismen. F: 122–123°. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-Äthyl-7-äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin.

12. 5 (oder 8) - Oxy - isochinolin C_9H_7ON , Formel I oder II. *B.* Beim Schmelzen von Isochinolin-sulfonsäure-(5 oder 8) mit Ätzalkali (CLAUS, RAPS, J. pr. [2] 45, 244). Aus 5 (oder 8)-Amino-isochinolin durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und nachfolgendes Erhitzen oder besser durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 275–280° (C., GUTZERT, J. pr. [2] 52, 10). — Nadeln (durch Sublimation), fast farblose Prismen (aus Alkohol). F: 230° (Zers.) (C., R.; vgl. WEISSGERBER, B. 47 [1914], 3180 Anm. 2). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser, unlöslich in Benzol und Ligroin (C., R.). — $C_9H_7ON + HCl$. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 207° (C., G.). — Sulfat. Gelbe Nadeln. F: 279–280° (C., G.). — $2C_9H_7ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orange gelbe Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 300°, ohne zu schmelzen (C., G.).



Hydroxymethylat, 2-Methyl-5 (oder 8)-oxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_2H_5 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 5 (oder 8)-Oxy-isochinolin und Methyljodid bei 100–120°; man erhält die freie Base durch Umsetzung des Jodids mit Silberoxyd oder des Sulfats mit Bariumhydroxyd (CLAUS, RAPS, J. pr. [2] 45, 245; C., GUTZERT, J. pr. [2] 52, 11, 13). — Die Base bildet orangegelbe Nadeln mit 1 H₂O (durch Eindampfen der wäßr. Lösung); wird bei 90° unter Rotfärbung wasserfrei, zersetzt sich von ca. 130° an (C., G.). Gelbe Säulen (aus Alkohol); schmilzt nach Zersetzung bei 175° (C., R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (C., R.); löst sich in heißem Chloroform mit roter Farbe und scheidet sich beim Abkühlen wieder in orangegelben Nadeln aus (C., G.). — Chlorid $C_{10}H_{11}ON \cdot Cl + 1\frac{1}{2}H_2O$ (C., G.). Gelbe bis bräunlichgelbe Nadeln. Sintert bei 200°, schmilzt bei 259–261° (Zers.) (C., R.). — Jodid $C_{10}H_{11}ON \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 239° (C., R.; C., G.). — Sulfat. Hellgelbe oder grüngelbe Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 100° im Kristallwasser, wird wieder fest und zersetzt sich bei 270–280° (C., R.; C., G.). — Dichromat. Orangebraune Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich unterhalb 100° (C., G.). — Nitrat $C_{10}H_{11}ON \cdot NO_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (C., G.).

Hydroxyäthylat, 2-Äthyl-5 (oder 8)-oxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{13}O_2N = (HO)(C_2H_5)NC_2H_5 \cdot OH$. *B.* Das Bromid und das Jodid entstehen aus 5 (oder 8)-Oxy-isochinolin und Äthylbromid bzw. Äthyljodid bei 120°; man erhält die freie Base durch Umsetzung der Halogenide mit Silberoxyd (CLAUS, GUTZERT, J. pr. [2] 52, 13, 14). — Die Base bildet citronengelbe Nadeln mit 2 H₂O (aus Wasser); wird bei längerem Erhitzen auf 65° unter Rotfärbung wasserfrei. Schmilzt wasserhaltig bei 70°, wasserfrei bei 160° (Zers.). Löslich in siedendem Chloroform mit kirschroter Farbe; scheidet sich beim Abkühlen wieder

in gelben Nadeln aus. — Bromid $C_{11}H_{11}ON \cdot Br + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 78° , wasserfrei bei 200° . — Jodid $C_{11}H_{11}ON \cdot I + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 80° im Krystallwasser, wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 200° .

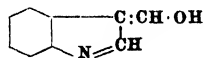
2-Äthyl-5 (oder 8)-äthoxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{15}H_{17}O_2N = (HO)(C_2H_5)NC_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Das Jodid entsteht beim Behandeln von 5 (oder 8)-Oxy-isochinolin mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad und Erhitzen des so erhaltenen 5 (oder 8)-Äthoxy-isochinolins mit Äthyljodid in Gegenwart von etwas Benzol auf 140° (CLAUS, GUTZEIT, *J. pr.* [2] 52, 16). — Chlorid $C_{15}H_{15}ON \cdot Cl + aq$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser oder aus Alkohol + Äther). Schmilzt bei 63° im Krystallwasser. — Jodid $C_{15}H_{15}ON \cdot I$. Hellbraungelbe Nadeln oder Säulen (aus Alkohol + Äther). F: 170° .

5 (oder 8)-Oxy-isochinolin-hydroxybenzylat, 2-Benzyl-5 (oder 8)-oxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{15}O_2N = (HO)(C_6H_5 \cdot CH_2)NC_2H_5 \cdot OH$. B. Das Chlorid entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von 5 (oder 8)-Oxy-isochinolin mit Benzylchlorid auf 130° ; man erhält die freie Base durch Behandeln mit Silberoxyd in Wasser (CLAUS, GUTZEIT, *J. pr.* [2] 52, 15). — Die Base bildet hellrote Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser) und wird bei mehrtägigem Aufbewahren im Exsiccator unter Dunkelrotfärbung wasserfrei. Dunkelrote Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt wasserhaltig bei 92° , wasserfrei bei 110° . — Chlorid $C_{18}H_{14}ON \cdot Cl + 2H_2O$. Hellbräunlichgelbe Nadeln und Säulen (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 117° , wasserfrei bei 202° .

13. x-Oxy-isochinolin $C_9H_7ON = NC_2H_5 \cdot OH$. B. Durch Verschmelzen von Isochinolin-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 3378) mit Ätzalkali (CLAUS, RAPS, *J. pr.* [2] 45, 246). — Farbloses oder schwach gelbliches Krystallpulver (durch Sublimation). F: 184° . — Hydrochlorid, Sulfat und Chloroplatinat krystallisieren aus Wasser in Nadeln.

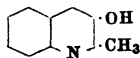
Hydroxymethylat, 2-Methyl-x-oxy-isochinoliniumhydroxyd $C_{10}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_2H_5 \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus x-Oxy-isochinolin und Methyljodid bei 100° ; man erhält die freie Base durch Behandlung des Jodids mit Silberoxyd (CLAUS, RAPS, *J. pr.* [2] 45, 247, 248). — Die Base bildet rote, krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei $85-90^\circ$, wasserfrei gegen 180° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Chlorid. Gelbe Krystalle. F: $216-218^\circ$; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. — Jodid $C_{10}H_{10}ON \cdot I + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 100° im Krystallwasser, wird wieder fest und schmilzt erneut bei 224° (Zers.). — Sulfat. Gelbe Krystalle. Schmilzt bei 100° im Krystallwasser, erstarrt wieder und zersetzt sich bei 230° .

14. 3-Oxymethylen-indolenin C_9H_7ON , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Formyl-indol, Indol-aldehyd-(3), Syst. No. 3184.



2. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_9ON$.

1. 3-Oxy-2-methyl-chinolin, 3-Oxy-chinaldin¹⁾ $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Amino-benzaldehyd und Chloraceton bei Behandlung mit verd. Natronlauge (KOENIGS, STOCKHAUSEN, *B.* 35, 2556). — Blaßgelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). Färbt sich von 240° an dunkel und schmilzt bei 260° . In der Wärme leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, in der Wärme schwer löslich in Benzol, Chloroform, Äther, Ligroin und Wasser. Löst sich in Natronlauge und Barytwasser und fällt beim Einleiten von Kohlensäure aus diesen Lösungen wieder aus. Die verd. Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln und in Säuren fluorescieren blau. — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Chinaldin. Beim Erwärmen mit 1 Mol Äthyljodid in alkoh. Kalilauge erhält man 3-Äthoxy-chinaldin. — 3-Oxy-chinaldin gibt mit Eisenchlorid in verd. Alkohol eine intensiv dunkelrote Färbung, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Färbt sich oberhalb 200° dunkel; F: 265° (Zers.). Löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Sulfat. Nadeln + aq (aus verd. Schwefelsäure). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei $192-193^\circ$, bei raschem Erhitzen bei $140-145^\circ$, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei $192-193^\circ$. —

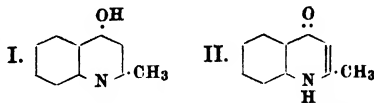


¹⁾ Die Konstitution der oben beschriebenen Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] bestätigt. KULISCH (*M.* 16, 355) erhielt durch Kondensation von o-Toluidin mit Brentraubensäureäthylester bei Gegenwart von Zinkchlorid eine Verbindung $C_{10}H_9ON$, der er die gleiche Konstitution zuschreibt. F: $203-205^\circ$. Gibt bei der Zinkstaub-Destillation Chinaldin. — $2C_{10}H_9ON + H_2SO_4 + 2H_2O$. F: $86-87^\circ$. — $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. F: $225-228^\circ$. — Pikrat. F: $95-96^\circ$.

$2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln oder Blättchen. F: ca. 210° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat. Goldgelbe Nadeln. F: $245-246^\circ$ (Zers.).

3-Äthoxy-2-methyl-chinolin, 3-Äthoxy-chinaldin $C_{11}H_{13}ON = NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln + aq (aus verd. Alkohol). Verwittet an der Luft und schmilzt dann bei $69-70^\circ$ (KOENIGS, STOCKHAUSEN, B. 35, 2558). Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach bläulich.

2. 4-Oxy-2-methyl-chinolin, 4-Oxy-chinaldin bzw. **4-Oxo-2-methyl-1,4-dihydro-chinolin, Chinaldon** $C_{10}H_9ON$, Formel I bzw. II, **2-Methyl-kynurin**. B. Bei kurzem Erhitzen von β -Phenylimino-buttersäureäthylester auf 240°



(CONRAD, LIMPACH, B. 20, 947, 948; D. R. P. 42276; *Frdl.* 1, 204; KNOBB, B. 20, 1398; STARK, B. 40, 3432) oder besser aus β -Phenylimino-buttersäuremethylester unter gleichen Bedingungen (Co., L., B. 21, 1968). In geringer Menge neben 2-Oxy-lepidin und anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Acetamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, B. 32, 3230). Aus 4-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (Co., L., B. 21, 1975). — Bitter schmeckende Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser oder verd. Alkohol) (Co., L., B. 20, 948; Ca.). Gibt das Krystallwasser beim Aufbewahren an der Luft ab (Co., L., B. 20, 948). Krystallwasserfreies 4-Oxy-chinaldin scheidet sich beim Erhitzen der bei $60-65^\circ$ gesättigten wäßrigen Lösung zum Sieden ab (St.). Die krystallwasserfreie Verbindung schmilzt bei 230° (K.), $230-231^\circ$ (Co., L., B. 20, 949), 231° (St.; Ca.), $241-242^\circ$ (SPÄTH, PAPAIOANOU, M. 52 [1929], 132). Destilliert unter Atmosphärendruck oberhalb 360° unter starker Zersetzung (Co., L., B. 20, 949). 1 Tl. löst sich in ca. 100 Tln. kaltem Wasser und in ca. 10 Tln. siedendem Wasser (Co., L., B. 20, 948). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin (Co., L., B. 20, 949). Die konzentrierte wäßrige Lösung reagiert schwach alkalisch (Co., L., B. 20, 949). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung bei Zimmertemperatur N-Acetyl-anthraniolsäure (Co., L., B. 20, 951). Reagiert mit Bromwasser unter Bildung von 3.Bz.Bz-Tribrom-4-oxy-chinaldin (Co., L., B. 20, 950). Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) erhält man 3-Nitro-4-oxy-chinaldin (Co., L., B. 20, 950; 21, 1971). 4-Oxy-chinaldin geht beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 150° in 4-Mercapto-chinaldin über (Roos, B. 21, 629; Co., L., B. 21, 1971). Gibt beim Kochen mit Chloroform und Alkalilauge 4-Oxy-3-formyl-chinaldin und geringe Mengen einer Verbindung $C_{21}H_{25}O_5N_3$ (s. u.) (Co., L., B. 21, 1972, 1974). 4-Oxy-chinaldin-natrium liefert beim Behandeln mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol auf dem Wasserbad 4-[Carbäthoxy-oxy]-chinaldin (Co., L., B. 21, 1969). Kuppelt mit diazotierter Sulfanilsäure-(4) in alkal. Lösung unter Bildung von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-4-azo-3'-[4-oxy-chinaldin] (Co., L., B. 21, 1970). — Gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote (Co., L., B. 20, 949) oder blutrote (Ca.) Färbung. — Natriumsalz. Nadeln (Co., L., B. 20, 949). — $C_{10}H_9ON + HCl$. Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser (Co., L., B. 20, 949). — Chromat. F: $106-108^\circ$ (Co., L., B. 20, 949). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. F: 215° (Zers.) (Co., L., B. 20, 949). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200° (Co., L., B. 20, 949).

Eine von HELLER, SOURLIS, B. 41, 2696 als 4-Oxo-2-methyl-1,4-dihydro-chinolin angenommene Verbindung wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von MEISENHEIMER, STOTZ, B. 58 [1925], 2334; H., DIETRICH, REICHARDT, J. pr. [2] 118 [1928], 138, 143 als Chinaldin-N-oxyd (Bd. XX, S. 390) erkannt.

Verbindung $C_{21}H_{25}O_5N_3$. B. In geringer Menge beim Kochen von 4-Oxy-chinaldin mit Chloroform und Alkalilauge (CONRAD, LIMPACH, B. 21, 1972, 1974). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 192° . Leicht löslich in heißem Benzol. Unlöslich in Alkalilauge. — Liefert bei längerem Erhitzen mit Wasser 4-Oxy-chinaldin zurück.

4-Methoxy-2-methyl-chinolin, 4-Methoxy-chinaldin $C_{11}H_{13}ON = NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von 4-Chlor-chinaldin mit Natriummethylat und Methanol im Rohr auf $130-140^\circ$ (CONRAD, LIMPACH, B. 20, 954). Durch Methylieren von 4-Oxy-chinaldin mit Diazomethan in Äther + Methanol (H. MEYER, M. 27, 989). — Pfefferminz-ähnlich schmeckende Nadeln (aus Wasser). F: 82° (C., L.), $84-85^\circ$ (SPÄTH, PAPAIOANOU, M. 52 [1929], 132). Kp: $294-298^\circ$ (C., L.). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (C., L.). Schwer löslich in heißem Wasser; leicht löslich in verd. Säuren (C., L.). — Geht bei kurzem Erhitzen im Rohr auf 315° in 1-Methyl-chinaldon-(4) über (C., L.). Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 200° 4-Oxy-chinaldin und Methylchlorid (C., L.).

4-Benzoyloxy-2-methyl-chinolin, 4-Benzoyloxy-chinaldin $C_{17}H_{15}O_3N = NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 4-Oxy-chinaldin-natrium und Benzoylchlorid in Äther oder Benzol auf dem Wasserbad (CONRAD, LIMPACH, B. 21, 1970). — Prismen (aus Alkohol,

Äther oder Benzol). F: 129°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Wird schon beim Erwärmen mit Wasser verseift. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. F: 180° bis 190° (Zers.).

4 - [Carbäthoxy - oxy] - 2 - methyl - chinolin, 4 - [Carbäthoxy - oxy] - chinaldin, Kohlensäure-äthylester-[2-methyl-chinolyl-(4)-ester] $C_{13}H_{13}O_3N = NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Durch Zusatz von Chlorameisensäureäthylester zu einer Suspension von 4-Oxy-chinaldin-natrium in Benzol (CONRAD, LIMPACH, B. 21, 1969). — Prismen. F: 48°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Benzol, unlöslich in Wasser. — Wird schon durch Erwärmen mit Wasser verseift. — $2C_{13}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle. Schmilzt beim Erhitzen auf 100°, erstarrt dann wieder und zersetzt sich darauf bei 130°.

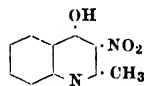
4 - Oxy - chinaldin - hydroxymethylat, 1-Methyl-4-oxy-chinaldiniumhydroxyd $C_{11}H_{13}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_5(CH_3) \cdot OH$. Als Salze können die Salze des 1.2-Dimethyl-chinolons-(4) (Syst. No. 3184) aufgefaßt werden.

1-Methyl-4-methoxy-chinaldiniumhydroxyd $C_{12}H_{15}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid $C_{12}H_{15}ON \cdot I$. B. Beim Erwärmen von 4-Methoxy-chinaldin mit Methyljodid in Benzol auf 80—100° (CONRAD, ECKHARDT, B. 22, 76) oder von 1.2-Dimethyl-chinolons-(4) mit Methyljodid auf 100° (KNORR, B. 30, 925). Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 204° (Zers.) (K.; C., E.). Schwer löslich in kaltem Wasser (C., E.). Liefert beim Behandeln mit Silberoxyd in Wasser 1.2-Dimethyl-chinolons-(4) (C., E.), ebenso beim Schmelzen oder beim Kochen mit Natronlauge (K.).

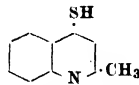
1-Methyl-4-benzoyloxy-chinaldiniumhydroxyd $C_{18}H_{17}O_3N = (HO)(CH_3)NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. — Chlorid $C_{18}H_{17}O_3N \cdot Cl$. B. Das Chlorid erhält man aus 1.2-Dimethyl-chinolons-(4) und Benzoylchlorid in trockenem Benzol bei Zimmertemperatur (KNORR, RABE, B. 30, 927). — Schwach rötliche Nadeln. Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 112°, wird dann wieder fest und schmilzt erneut bei ca. 158—160°. Sintert bei langsamem Erhitzen bei 115—120° und schmilzt bei 160—161°. — Liefert beim Behandeln mit Natronlauge, langsamer bei der Einw. von kaltem Wasser oder siedendem Alkohol, 1.2-Dimethyl-chinolons-(4) zurück.

3.Bz.Bz-Tribrom-4-oxy-2-methyl-chinolin, 3.Bz.Bz-Tribrom-4-oxy-chinaldin $C_{16}H_9ONBr_3 = NC_{10}H_5Br_3 \cdot OH$. B. Durch Einw. von überschüssigem Bromwasser auf 4-Oxy-chinaldin (CONRAD, LIMPACH, B. 20, 950). — F: 275°. Unlöslich in siedendem Alkohol. Leicht löslich in Kalilauge. Scheidet sich aus der Lösung auf Zusatz von Säuren unverändert ab.

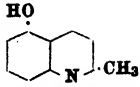
3 - Nitro - 4 - oxy - 2 - methyl - chinolin, 3 - Nitro - 4 - oxy - chinaldin $C_{13}H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von 4-Oxy-chinaldin mit Salpetersäure (D: 1,4) (CONRAD, LIMPACH, B. 20, 950; 21, 1971). — Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens bei 280—285° (STARK, B. 40, 3432). Sehr schwer löslich in siedendem Benzol und siedendem Alkohol (C., L., B. 20, 950). Leicht löslich in konz. Mineralsäuren (C., L., B. 20, 950). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 3-Amino-4-oxy-chinaldin-hydrochlorid (C., L., B. 20, 950; St.). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 120° erhält man 4-Chlor-3-nitro-chinaldin (C., L., B. 21, 1981).

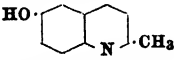


4-Mercapto-2-methyl-chinolin, 4-Mercapto-chinaldin, [2-Methyl-chinolyl-(4)]-mercaptan $C_{10}H_9NS$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 4-Oxy-chinaldin mit Phosphorpentasulfid auf ca. 150° (Roos, B. 21, 629; CONRAD, LIMPACH, B. 21, 1971). — Gelbe Prismen mit 1 H₂O (aus Wasser). Die kristallwasserfreie Verbindung schmilzt bei 187° (R.). Sie nimmt beim Aufbewahren an der Luft 1 Mol Wasser auf (R.). Färbt sich an der Luft bald rot (R.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (R.). — Kaliumsalz. Blättchen (R.). — $C_{10}H_7NS + HCl$. Nadeln. F: 205—210° (Zers.) (C., L.). Leicht löslich in Wasser.



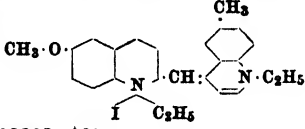
4 - Äthylmercapto - 2 - methyl - chinolin, 4 - Äthylmercapto - chinaldin, Äthyl-[2-methyl-chinolyl-(4)]-sulfid $C_{12}H_{13}NS = NC_6H_5(CH_3) \cdot S \cdot C_2H_5$. B. Durch Erwärmen von 4-Mercapto-chinaldin mit Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol auf dem Wasserbad (Roos, B. 21, 630). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 56°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

3. **5-Oxy-2-methyl-chinolin, 5-Oxy-chinaldin** $C_{10}H_9ON$, 
s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, REMFRY, B. 38, 2775. — B. Durch Schmelzen von Chinaldin-sulfonsäure-(5) mit Kaliumhydroxyd (DOEBNER, v. MILLER, B. 17, 1709; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 29819; *Frdl.* 1, 190). — Blättchen (aus Alkohol). F: 232—234° (DOE., v. M.). Destilliert unter geringer Zersetzung (DOE., v. M.). Leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser (DOE., v. M.). Löslich in Alkalilauge, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen (DOE., v. M.). — $C_{10}H_9ON + HCl + 2H_2O$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser) (DOE., v. M.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Citronengelbe Nadeln (DOE., v. M.). Gibt das Krystallwasser bei 100° nicht ab.

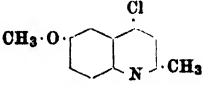
4. **6-Oxy-2-methyl-chinolin, 6-Oxy-chinaldin** $C_{10}H_9ON$, 
s. nebenstehende Formel. B. Durch Erwärmen von 4-Amino-phenol mit Paraldehyd und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (DOEBNER, v. MILLER, B. 17, 1708) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 24317; *Frdl.* 1, 188). Beim Schmelzen von Chinaldin-sulfonsäure-(6) mit Kaliumhydroxyd (D., v. M.; Ch. F. SCH., D. R. P. 29819; *Frdl.* 1, 190). — Krystalle (aus Wasser). F: 213° (D., v. M.; Ch. F. SCH.). Ist fast unzersetzbar (D., v. M.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (D., v. M.). Löslich in Säuren und Alkalien (D., v. M.). — $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (D., v. M.).

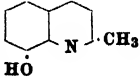
6-Methoxy-2-methyl-chinolin, 6-Methoxy-chinaldin $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 6-Oxy-chinaldin und Methylchlorid oder Methyljodid auf üblichem Wege (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 24317; *Frdl.* 1, 187). Durch Kochen von p-Anisidin mit Paraldehyd, konz. Salzsäure und Aluminiumchlorid (Ch. F. SCH.). — Fest. Unzersetzbar destillierbar.

6-Äthoxy-2-methyl-chinolin, 6-Äthoxy-chinaldin $C_{13}H_{13}ON = NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus 6-Oxy-chinaldin und Äthylchlorid oder Äthyljodid auf üblichem Wege (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 24317; *Frdl.* 1, 187). Durch Kochen von p-Phenetidin mit Paraldehyd, konz. Salzsäure und Aluminiumchlorid (Ch. F. SCH.). — Fest. Unzersetzbar destillierbar.

1-Äthyl-6-methoxy-chinaldiniumhydroxyd $C_{13}H_{17}O_2N = (HO)(C_6H_5)NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid. B. Durch Erwärmen von 6-Methoxy-chinaldin mit überschüssigem Äthyljodid (Höchstes Farbw., D. R. P. 167770; C. 1906 I, 1127; *Frdl.* 8, 533). Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (H. F.). Liefert beim Erhitzen mit (nicht näher beschriebenen) 6-Methyl-chinolin-jodäthylat in methylalkoholischer Kalilauge [1-Äthyl-6-methyl-chinolin-(4)]-[1-äthyl-6-methoxy-chinolin-(2)]-methincyaninjodid (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3517) (H. F.; vgl. MILLS, WISHART, Soc. 117 [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* 60 [1920], 185). 

1-Äthyl-6-äthoxy-chinaldiniumhydroxyd $C_{15}H_{19}O_2N = (HO)(C_6H_5)NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. — Jodid. B. Beim Erwärmen von 6-Äthoxy-chinaldin mit überschüssigem Äthyljodid (Höchstes Farbw., D. R. P. 167770; C. 1906 I, 1127; *Frdl.* 8, 533). Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (H. F.). Liefert beim Erhitzen mit (nicht näher beschriebenen) 6-Methyl-chinolin-jodäthylat in methylalkoholischer Kalilauge [1-Äthyl-6-methyl-chinolin-(4)]-[1-äthyl-6-äthoxy-chinolin-(2)]-methincyaninjodid (Syst. No. 3517) (H. F.; vgl. MILLS, WISHART, Soc. 117 [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* 60 [1920], 185).

4-Chlor-6-methoxy-2-methyl-chinolin, 4-Chlor-6-methoxy-chinaldin $C_{11}H_{10}ONCl$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 4-Oxy-6-methoxy-chinaldin mit Phosphoroxchlorid auf 140° (CONRAD, LIMPACH, B. 21, 1651). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 100°. Kp: 295—302°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Säuren. 

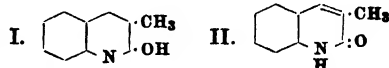
5. **8-Oxy-2-methyl-chinolin, 8-Oxy-chinaldin** $C_{10}H_9ON$, 
s. nebenstehende Formel. B. Beim Schmelzen von Chinaldin-sulfonsäure-(8) mit Kaliumhydroxyd (DOEBNER, v. MILLER, B. 17, 1706; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 29819; *Frdl.* 1, 190). Durch Erhitzen von 2-Amino-phenol mit Paraldehyd und konz. Salzsäure (D., v. M., B. 17, 1705) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Ch. F. SCH., D. R. P. 24317; *Frdl.* 1, 188). Durch Kochen eines Gemisches von 2-Nitro-phenol und 2-Amino-phenol mit Milchsäure und konz. Schwefelsäure (WALLACH, WÜRSTEN, B. 18, 2010). — Prismen (aus verd. Alkohol). Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFER, Z. Kr. 9, 527; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 759). Riecht phenolartig (D., v. M.). F: 74° (D., v. M.;

Ch. F. SCH., D. R. P. 29819), 74—75° (Wä., Wü.). Kp: 266—267° (D., v. M.). Sublimiert bei 100° (D., v. M.). Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (D., v. M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, in Äther und Benzol (D., v. M.). Löslich in verd. Alkalilösungen, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen (D., v. M.). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 8-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin reduziert (D., v. M.). Beim Erhitzen der Kaliumverbindung mit Kohlendioxyd auf 180—190° erhält man 8-Oxy-chinaldin-carbonsäure-(7?) (KÖNIG, B. 21, 883). — $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser) (D., v. M.). Gibt das Krystallwasser bei 100° nicht ab.

8-Methoxy-2-methyl-chinolin, 8-Methoxy-chinaldin $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 8-Oxy-chinaldin durch Behandeln mit Methyljodid auf üblichem Wege oder besser durch Erhitzen von o-Anisidin mit Paraldehyd und konz. Salzsäure (DOEBNER, v. MILLER, B. 17, 1707) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 24317; *Frdl.* 1, 187, 188). — Krystalle (aus Benzol). F: 125° (D., v. M.; Ch. F. SCH.). Kp: 282° (D., v. M.). Die Dämpfe reizen zum Niesen (D., v. M.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und kaltem Benzol (D., v. M.). — Gibt beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure 8-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin (D., v. M.; Ch. F. SCH.). — Chromat. Orangefarbene Nadeln (aus Wasser) (D., v. M.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich (D., v. M.).

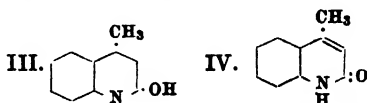
6. 2-Oxy-3-methyl-chinolin bzw. 2-Oxo-3-methyl-1.2-dihydro-chinolin $C_{10}H_9ON$, Formel I bzw. II, **3-Methyl-carbostyrl**. B.

Durch Erhitzen des Silbersalzes der 2-Oxy-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4) im Kohlendioxyd-Strom (ORNSTEIN, B. 40, 1095). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Aceton). F: 234—235°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 130—140° 2-Chlor-3-methyl-chinolin.



7. 2-Oxy-4-methyl-chinolin, 2-Oxy-lepidin bzw. 2-Oxo-4-methyl-1.2-dihydro-chinolin, Lepidon $C_{10}H_9ON$, Formel III bzw. IV, **4-Methyl-carbostyrl**. B.

Aus Acetessigsäure-anilid beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in der Kälte oder schneller auf dem Wasserbad, bei der Einw. von heißer Phosphorsäure oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100—120° (KNORR, A. 236, 78, 83; D. R. P. 26428; *Frdl.* 1, 199). Aus β -Methylimino-buttersäure-anilid durch längere Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr (K., TAUFKIRCH, B. 25, 772). Als Hauptprodukt neben 4-Oxy-2-methyl-chinolin und anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Acetamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, B. 32, 3230). Entsteht aus der gleichen Verbindung in geringer Menge beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130—150° (BISCHLER, BURKART, B. 26, 1350; BR., HOWELL, B. 26, 1398). Beim Kochen von 2-Acetamino-phenylpropionsäureäthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (C., B. 34, 2717). Durch Erhitzen von 2-Chlor-lepidin mit Wasser auf 200° (KN., A. 236, 100). Beim Erhitzen des Silbersalzes der 2-Oxy-4-methyl-chinolin-carbonsäure-(8) (REISSERT, B. 24, 855). Beim Erhitzen von [2-Oxy-4-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin]-(4)]-essigsäure auf 250° (BESTHORN, GARBEN, B. 33, 3447). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). F: 222° (KN.), 223° (C., B. 32, 3230), 223,7° (korr.) (R.). Kp₇: 270° (KN.). Destilliert bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung oberhalb 360° (KN.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (KN.). Leicht löslich in Alkalilauge und in starken Säuren (R.), unlöslich in Ammoniak und Alkalicarbonat-Lösungen (KN.). — Geht bei der Destillation mit Zinkstaub in 4-Methyl-chinolin über (KN.). Liefert bei der Reduktion mit überschüssigem Natrium-amalgam in Alkohol die Verbindung $C_{10}H_{10}O_2N_2$ (S. 108), bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 4-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und eine Verbindung $C_{10}H_{11}ON$ (S. 108) (KN., KLOTZ, B. 19, 3300). Reagiert mit Bromwasser unter Bildung von 3-Brom-2-oxy-4-methyl-chinolin, mit Brom in Chloroform unter Bildung eines orangefarbenen Additionsprodukts, das beim Erhitzen auf 100°, schneller bei der Einw. von Wasser Bromwasserstoff abspaltet und 3-Brom-2-oxy-4-methyl-chinolin gibt (KN.). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid erhält man 2-Chlor-4-methyl-chinolin (KN.). Die gleiche Verbindung entsteht beim Erhitzen von 2-Oxy-lepidin mit Benzoylchlorid auf 250° (ELLINGER, RIESSER, B. 42, 3338). 2-Oxy-lepidin wird beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 140—150° in 2-Mercapto-lepidin übergeführt (ROOS, B. 21, 625). Wird durch siedendes Acetanhydrid, durch Acetylchlorid bei 125° oder Methyljodid bei 180° nicht verändert (KN.). Beim Kochen mit Methyljodid in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat erhält man 2-Methoxy-lepidin und 2-Oxo-1.4-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin (KN., A. 236, 105). — $Ba(C_{10}H_9ON)_2 + aq$. Nadeln (KN.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Salzsäure). F: ca. 185—190° (KN.). Spaltet sich bei



längerem Erhitzen auf 110—120° in 2-Oxy-lepidin und Salzsäure. Wird durch Behandlung mit Wasser hydrolysiert. — $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + aq.$ Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich von 215° an (KN.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 165—167° (KN.).

Verbindung $C_{20}H_{19}O_2N_3$. B. Durch Reduktion von 2-Oxy-lepidin mit überschüssigem Natriumamalgam in Alkohol (KNORR, KLOTZ, B. 19, 3300). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 280°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Unlöslich in Alkalilauge.

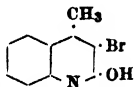
Verbindung $C_{10}H_{11}ON$ ¹⁾. B. Bei der Reduktion von 2-Oxy-lepidin mit Natrium in siedendem Alkohol (KNORR, KLOTZ, B. 19, 3300). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 101°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in kaltem Wasser. Unlöslich in Alkalien. — Die Salze werden durch Wasser hydrolysiert.

2-Methoxy-4-methyl-chinolin, 2-Methoxy-lepidin $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von 2-Chlor-lepidin mit Kaliummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (KNORR, A. 236, 100). Neben 1-Methyl-lepidin beim Kochen von 2-Oxy-lepidin mit Methyljodid in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat (K., A. 236, 105). — Öl. Kp: 275—276° (korr.) (K., A. 236, 101). Ist mit Wasserdampf flüchtig (K., A. 236, 101). — Geht beim Erhitzen im Rohr auf 280—290° in 1-Methyl-lepidin über (K., A. 236, 107). Die gleiche Verbindung erhält man beim Erhitzen von 2-Methoxy-lepidin mit Methyljodid auf 100° (K., B. 30, 931). 2-Methoxy-lepidin wird beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 100° in 2-Oxy-lepidin und Methylchlorid gespalten (K., A. 236, 101). — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen oder Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 214° (K., A. 236, 102). Sehr schwer löslich in Salzsäure.

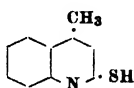
2-Äthoxy-4-methyl-chinolin, 2-Äthoxy-lepidin $C_{13}H_{13}ON = NC_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von 2-Chlor-lepidin mit alkoh. Kalilauge oder alkoh. Natronlauge auf 100° (KNORR, A. 236, 102). — Nadeln (durch Sublimation). F: ca. 51°. Kp₂₄₂: 250°. — $2C_{13}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Salzsäure).

2-Oxy-lepidin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-oxy-lepidiniumhydroxyd $C_{11}H_{13}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4(CH_3) \cdot OH$. Als Chlorid kann das Hydrochlorid des 1-Methyl-lepidons (Syst. No. 3184) aufgefaßt werden.

3-Brom-2-oxy-4-methyl-chinolin, 3-Brom-2-oxy-lepidin $C_{10}H_9ONBr$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von α -Brom-acetessigsäure-anilid mit konz. Schwefelsäure (KNORR, A. 236, 91). Aus 2-Oxy-lepidin durch Einw. von Bromwasser (K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 258°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalien und in starken Säuren.



2-Mercapto-4-methyl-chinolin, 2-Mercapto-lepidin, [4-Methyl-chinolyl-(2)]-mercaptan $C_{10}H_9NS$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 2-Oxy-lepidin mit Phosphorpentasulfid auf 140—150° (Roos, B. 21, 625). — Bitter schmeckende, braune Nadeln (aus Alkohol). F: 253°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und heißem Eisessig. Unlöslich in Ammoniak, löslich in Alkalilauge und Salzsäure. — Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Die Lösung in heißem Alkohol gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Bis-[4-methyl-chinolyl-(2)]-disulfid. Liefert beim Erwärmen mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad 2-Äthylmercapto-4-methyl-chinolin; beim Erhitzen mit Äthyljodid in Alkohol im Rohr auf 100° erhält man das Hydrojodid dieser Verbindung.

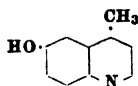


2-Äthylmercapto-4-methyl-chinolin, 2-Äthylmercapto-lepidin, Äthyl-[4-methyl-chinolyl-(2)]-sulfid $C_{12}H_{13}NS = NC_6H_4(CH_3) \cdot S \cdot C_2H_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Schwach aromatisch riechendes Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar (Roos, B. 21, 628). Mit Wasserdampf flüchtig. — Hydrojodid. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214° (nach vorheriger Braunfärbung). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — $2C_{12}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Rötliche Prismen.

Bis-[4-methyl-chinolyl-(2)]-disulfid $C_{20}H_{19}N_2S_2 = [NC_6H_4(CH_3) \cdot S]_2$. B. Durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd zu einer heißen alkoholischen Lösung von 2-Mercapto-lepidin (Roos, B. 21, 627). — Blättchen (aus Benzol). F: 167°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

¹⁾ Die Verbindung ist wahrscheinlich 2-Oxo-4-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, das nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von MAYER, VAN ZÜTREN, PHILLIPS, B. 60, 861 aus β -Chlor-n-buttersäure-anilid durch Erwärmen mit Aluminiumchlorid dargestellt wurde. Die Autoren geben F: 98° an.

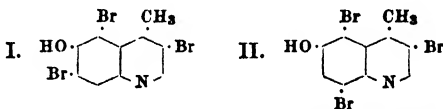
8. **6-Oxy-4-methyl-chinolin, 6-Oxy-lepidin** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 6-Methoxy-lepidin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,40) (KOENIGS, *B.* 23, 2676). Beim Schmelzen von Lepidin-sulfonsäure-(6) mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser (BUSCH, *K.*, *B.* 23, 2684). In geringer Menge aus Oxy-cinchen (Syst. No. 3514) durch Erhitzen mit Chinolin-Zinkchlorid und wenig Wasser auf 210—220° oder durch Erhitzen der Verbindung des Hydrochlorids mit Zinkchlorid mit wenig Wasser auf 200° (*K.*, *B.* 23, 2676). In geringer Menge neben 6-Methoxy-lepidin beim Erhitzen der Zinkchloridverbindung des Chinen-hydrochlorids (Syst. No. 3514) mit Wasser im Rohr auf 190—200° (*K.*, *B.* 23, 2673). — Nadeln (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). F: 216—218° (Zers.) (*K.*; *B.*, *K.*). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in heißem Wasser (*B.*, *K.*). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumchlorid im Rohr auf 200° 6-Amino-lepidin (*B.*, *K.*).



6-Methoxy-4-methyl-chinolin, 6-Methoxy-lepidin $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen der Zinkchloridverbindung des Chinen-hydrochlorids (Syst. No. 3514) mit Wasser auf 190—200° (KOENIGS, *B.* 23, 2673) oder besser durch Erhitzen von Chinen mit stark verdünnter Essigsäure im Rohr auf 190—200° (KOE., *B.* 23, 2674). In geringer Menge beim Erhitzen von Chininsulfat mit konz. Kalilauge im überhitzten Dampfstrom auf 210—220° (KOE.; vgl. KRAKAU, *B.* 18, 1935). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 50—52° (KOE.). Gibt das Krystallwasser bei längerem Aufbewahren im Vakuum ab (KOE.). Die wäBr. Lösung fluoresciert blau (KOE.). — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) 6-Oxy-lepidin (KOE.). — Mit Chlorwasser und Ammoniak erhält man eine bläulichgrüne Lösung, aus der sich bei nicht zu starker Verdünnung ein tief-blauer Niederschlag abscheidet (KOE.). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Salzsäure). F: ca. 245° (Zers.) (KOE.). — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver (aus Salzsäure). F: 236—237° (Zers.) (KOE.). Schwer löslich in heißem Wasser.

3.5.7 (oder 3.5.8)-Tribrom-6-oxy-4-methyl-chinolin, 3.5.7 (oder 3.5.8)-Tribrom-6-oxy-lepidin $C_{10}H_6ONBr_3$, Formel I oder II.

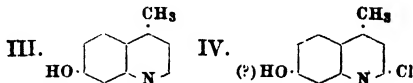
B. In geringer Menge beim Kochen von Cinchen (Syst. No. 3488) oder Cinchonin (Syst. No. 3513) mit Chromschwefelsäure, Behandeln des von Cinchoninsäure befreiten Reaktionsprodukts mit Bromwasser und Kochen des erhaltenen gelben Niederschlags mit einer Lösung von schwefliger Säure (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* 17, 1991). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). Schmilzt bis 280° nicht. Sublimiert beim Erhitzen in kleinen Mengen nahezu unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Chloroform und Benzol, löslich in heißem Eisessig. Unlöslich in verd. Säuren, sehr schwer löslich in Ammoniak, ziemlich schwer in siedender Soda-Lösung, leicht in Natronlauge. — Reduktion mit Natrium-amalgam in siedender wäBriger Lösung: C, K. Einw. einer heißen Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig: C, K.



9. 7-Oxy-4-methyl-chinolin, 7-Oxy-lepidin $C_{10}H_9ON$, Formel III.

2-Chlor-7(?) -oxy-4-methyl-chinolin, 2-Chlor-7(?) -oxy-lepidin $C_{10}H_8ONCl$, Formel IV.

B. Beim Diazotieren von 2-Chlor-7(?) -amino-lepidin in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BESTHORN, BYVANCK, *B.* 31, 800). — Blaßgelbe Nadeln (aus Methanol oder Wasser). F: 214—215° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser. Löst sich leicht in verd. Natronlauge und scheidet sich aus dieser Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder aus. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur 6-Chlor-4-methyl-pyridin-dicarbonensäure-(2.3). — Bildet mit Mineralsäuren gut krystallisierende Salze.

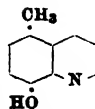


10. 8(?) -Oxy-4-methyl-chinolin, 8(?) -Oxy-lepidin $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.

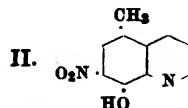
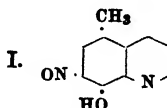
B. Beim Erhitzen von Lepidin mit konz. Schwefelsäure auf 300° und Schmelzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumhydroxyd + Natriumhydroxyd (BUSCH, KOENIGS, *B.* 23, 2686). — Charakteristisch riechende Nadeln (aus Ligroin). F: 141°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. (?) H_2O In der Kälte leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigester und Aceton, löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol. Leicht löslich in Säuren und Alkalilösungen. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine smaragdgrüne Färbung. — $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure).



11. **8-Oxy-5-methyl-chinolin** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol-hydrochlorid mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und wenig Pikrinsäure (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* 23, 3666). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—124°. Sublimiert beim Erhitzen auf 100° (N., T.). Ist unzersetzt destillierbar (N., T.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (N., T.). Löst sich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe (N., T.). — Reagiert mit Natriumnitrit in Essigsäure unter Bildung von 5-Methyl-chinolinchinon-(7,8)-oxim-(7) (N., T.). — Färbt Aluminiumbeizen gelb (N., T.; MÖHLAU, STEMMIG, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* 8, 369; *C.* 1904 II, 1354).



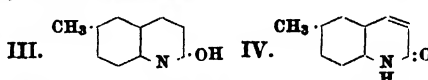
7-Nitroso-8-oxy-5-methyl-chinolin $C_{10}H_9O_2N_2$, Formel I, ist desmotrop mit 5-Methyl-chinolinchinon-(7,8)-oxim-(7), Syst. No. 3222.



7-Nitro-8-oxy-5-methyl-chinolin $C_{10}H_9O_2N_2$, Formel II. *B.* Durch Oxydation von 5-Methyl-chinolinchinon-(7,8)-oxim-(7) mit Kaliumferricyanid in siedender alkalischer Lösung (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* 23, 3667). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°. Schwer löslich in Wasser. — Färbt Aluminiumbeize gelb, Eisenbeize braun.

12. **2-Oxy-6-methyl-chinolin** bzw.

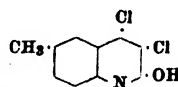
2-Oxo-6-methyl-1,2-dihydro-chinolin $C_{10}H_9ON$, Formel III bzw. IV, **6-Methyl-carbo-**



styrl. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-6-methyl-chinolon-(2) mit Natronlauge (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 359) — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 228°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit 1-Chlor-6-methyl-chinolon-(2) zurück. — Gibt mit konz. Alkalilauge krystallisierte Salze.

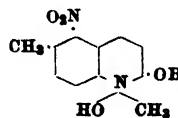
Bz-Chlor-2-oxy-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4Cl \begin{matrix} CH:CH \\ \backslash \\ N=C:OH \end{matrix}$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-6-methyl-chinolon-(2) mit absol. Alkohol (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 359). — Krystalle. F: 281°. Schwer löslich in Alkohol. — Ist gegen heiße Alkalilauge sehr beständig.

3,4-Dichlor-2-oxy-6-methyl-chinolin $C_{10}H_7ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2,3,4-Trichlor-6-methyl-chinolin mit verd. Salzsäure im Rohr auf 180° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2981). — Nadeln (aus Eisessig). F: 290—292° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Mineralsäuren, scheidet sich beim Verdünnen der Lösungen wieder ab. — Beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid erhält man 2,3,4-Trichlor-6-methyl-chinolin zurück. Eine Lösung von 3,4-Dichlor-2-oxy-6-methyl-chinolin in konz. Schwefelsäure liefert beim Sättigen mit nitrosen Gasen unter Kühlung 3,4-Dichlor-Bz.-dinitro-2-oxy-6-methyl-chinolin (s. u.). Reagiert nicht mit Methyljodid, ebenso wenig mit Acetylchlorid bei 200° oder mit Acetanhydrid bei 230°.



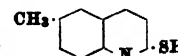
5-Nitro-2-oxy-1,6-dimethyl-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Als Salze können die Salze des 5-Nitro-1,6-dimethyl-chinolons-(2) (Syst. No. 3184) aufgefaßt werden.

3,4-Dichlor-Bz.Bz.-dinitro-2-oxy-6-methyl-chinolin $C_{10}H_7O_2N_2Cl_2 = CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2 \begin{matrix} CCl:OCl \\ \backslash \\ N=C:OH \end{matrix}$. *B.* Durch Sättigen einer



Lösung von 3,4-Dichlor-2-oxy-6-methyl-chinolin in konz. Schwefelsäure mit nitrosen Gasen unter Kühlung (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* 18, 2982). — Gelbe Nadeln mit grünem Reflex (aus Alkohol). F: 186°.

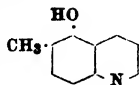
2-Mercapto-6-methyl-chinolin, [6-Methyl-chinolyl-(2)]-mercaptan $C_{10}H_9NS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-Chlor-6-methyl-chinolin mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol auf 150° (O. FISCHER, *B.* 32, 1305). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 210°. — Die Lösung in heißem Alkohol gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Bis-[6-methyl-chinolyl-(2)]-disulfid.



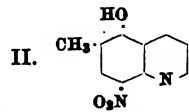
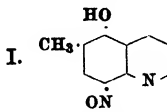
2-Methylmercapto-6-methyl-chinolin, Methyl-[6-methyl-chinolyl-(2)]-sulfid $C_{11}H_{11}NS = NC_6H_4(CH_3) \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Mercapto-6-methyl-chinolin und Methyljodid in Methanol in Gegenwart von Natriummethylat bei 60—70° (O. FISCHER, *B.* 32, 1306). — Nadeln. F: 50°.

Bis-[6-methyl-chinoly-(2)]-disulfid $C_{20}H_{16}N_2S_2 = [NC_9H_7(CH_3) \cdot S]_2$. *B.* Durch Oxydation einer Lösung von 2-Mercapto-6-methyl-chinolin in heißem Alkohol mit Wasserstoffperoxyd (O. FISCHER, *B.* 32, 1306). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 195°.

13. 5-Oxy-6-methyl-chinolin $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schmelzen von 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Kaliumhydroxyd (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* 23, 3658 Anm.). Durch Diazotieren von 5-Amino-6-methyl-chinolin in salzsaurer Lösung und Verkothen der Diazoniumsalz-Lösung (N., T., *B.* 23, 3658). — Nadeln (aus Alkohol oder durch Sublimation). *F.*: 230°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und anderen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Einw. von 1 Mol Natriumnitrit in salzsaurer Lösung unter Kühlung 6-Methyl-chinolinchinon-(5.8)-oxim-(8). Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung einer in roten Nadeln kristallisierenden, bei 176° schmelzenden Verbindung.

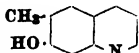


8 - Nitroso - 5 - oxy - 6 - methyl - chinolin $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel I, ist desmotrop mit 6-Methyl-chinolinchinon-(5.8)-oxim-(8), Syst. No. 3222.

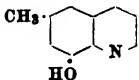


8 - Nitro - 5 - oxy - 6 - methyl - chinolin $C_{10}H_8O_3N_2$, Formel II. *B.* Aus 6-Methyl-chinolinchinon-(5.8)-oxim-(8) durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in siedender alkalischer Lösung (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* 23, 3662). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. — Bildet mit Säuren und mit Alkalien Salze.

14. 7-Oxy-6-methyl-chinolin $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(7) mit Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und wenig Wasser auf 260—270° (EDINGER, BÜHLER, *B.* 42, 4316). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 244°. *Kp*₁₅: 240°. Beginnt beim Erhitzen unter 11 mm Druck bei 210° zu sublimieren.

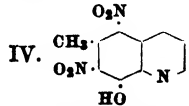
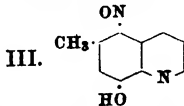


15. 8-Oxy-6-methyl-chinolin $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schmelzen von 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(8) mit Natriumhydroxyd (O. FISCHER, WILLMACK, *B.* 17, 441; HERZFELD, *B.* 17, 1552; Höchster Farbw., D. R. P. 29123; *Frdl.* 1, 184). Durch Diazotieren von 8-Amino-6-methyl-chinolin und Verkothen der Diazoniumsalz-Lösung (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* 23, 3671). — Vanilleähnlich riechende Nadeln (aus Chloroform oder Benzol), Tafeln (aus Äther). *F.*: 95—96° (O. Fr., W.; H.E.; H.ö. Fa.). Destilliert unzersetzt (O. Fr., W.; H.E.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (O. Fr., W.; H.E.). Leicht löslich in Alkohol (O. Fr., W.), schwer löslich in Wasser (O. Fr., W.; H.E.). Löslich in heißer Soda-Lösung (H.E.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 8-Oxy-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (O. Fr., W.; H.ö. Fa.). Reagiert mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Essigsäure unter Bildung von 6-Methyl-chinolinchinon-(5.8)-oxim-(5) (N., T.). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine grüne Färbung (O. Fr., W.; H.E.). Färbt Aluminiumbeize gelb, Eisenbeize grau (MÖHLAU, STRIMMIG, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* 3, 369; *C.* 1904 II, 1354). — $2C_{10}H_7ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (O. Fr., W.; H.E.). Schwer löslich in Wasser und Äther (H.E.).



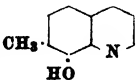
8-Methoxy-6-methyl-chinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_9H_7(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 8-Oxy-6-methyl-chinolin mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (HERZFELD, *B.* 17, 1553). — Gelbbraunes Öl. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Braune Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

5-Nitroso-8-oxy-6-methyl-chinolin $C_{10}H_8O_2N_2$, Formel III, ist desmotrop mit 6-Methyl-chinolinchinon-(5.8)-oxim-(5), Syst. No. 3222.

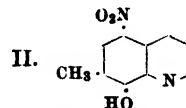
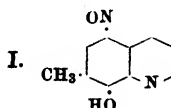


5.7-Dinitro-8-oxy-6-methyl-chinolin $C_{10}H_7O_3N_2$, Formel IV. *B.* Durch Behandeln von 7-Jod-8-oxy-6-methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Salpetersäure (CLAUS, KAUFMANN, *J. pr.* [2] 55, 528). — Gelbe Krystalle. Schmilzt bei ca. 237° (Zers.).

16. 8-Oxy-7-methyl-chinolin $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol-hydrochlorid mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Pikrinsäure (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* 23, 3663). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 72—74°. Destilliert unzersetzt. Sublimiert bei 100°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Liefert mit der berechneten Menge Natriumnitrit in essigsaurer Lösung 7-Methyl-chinolinchinon-(5.8)-oxim-(5). Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung. Färbt Aluminiumbeize gelb, Eisenbeize grau (MÖHLAU, STRIMMIG, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* 3, 369; *C.* 1904 II, 1354).



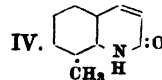
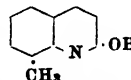
5-Nitroso-8-oxy-7-methyl-chinolin $C_{10}H_9O_2N_2$, Formel I, ist desmotrop mit 7-Methyl-chinolinchinon-(5.8)-oxim-(6), Syst. No. 3222.



5-Nitro-8-oxy-7-methyl-chinolin $C_{10}H_9O_2N_2$, Formel II. B. Aus 7-Methyl-chinolinchinon-(5.8)-oxim-(5) durch Oxydation mit Kaliumferricyanid in heißer alkalischer Lösung

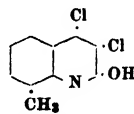
(NOELTING, TRAUTMANN, B. 23, 3665). — Rote Nadeln (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 192—193°. Schwer löslich in Wasser. — Färbt Aluminiumbeize gelb, Eisenbeize bräunlich. — Bildet mit Säuren und mit Alkalien Salze.

17. 2-Oxy-8-methyl-chinolin bzw. **2-Oxo-8-methyl-1.2-dihydro-chinolin** $C_{10}H_9ON$, Formel III bzw. IV, **8-Methyl-carbostyryl**¹⁾.



B. Aus 2-Chlor-8-methyl-chinolin durch längeres Kochen mit Alkalien oder durch Erhitzen mit Wasser auf 130° (O. FISCHER, B. 35, 3678). — Kaliumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

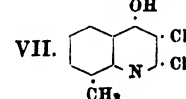
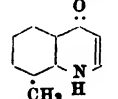
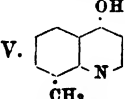
3.4-Dichlor-2-oxy-8-methyl-chinolin $C_{10}H_7ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 2.3.4-Trichlor-8-methyl-chinolin mit verd. Salzsäure auf 180° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, B. 18, 2985). — Nadeln (aus Eisessig oder durch Sublimation). F: 287—288°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Leicht löslich in alkoh. Kalilauge. Löst sich in wäßr.



Kalilauge erst nach längerem Kochen und wird aus dieser Lösung durch Kohlendioxyd oder Salzsäure unverändert ausgefällt. Schwer löslich in siedenden Alkalicarbonat-Lösungen.

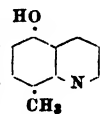
18. 4-Oxy-8-methyl-chinolin

bzw. **4-Oxo-8-methyl-1.4-dihydro-chinolin** $C_{10}H_9ON$, Formel V bzw. VI, **8-Methyl-kynurin**.



2.3-Dichlor-4-oxy-8-methyl-chinolin $C_{10}H_7ONCl_2$, Formel VII. B. Beim Behandeln von saurem malonsäuren o-Toluidin mit Phosphorpentachlorid in Benzol unter Ausschluß von Feuchtigkeit (RÜGHEIMER, HOFFMANN, B. 18, 2983). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 245°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig. Löst sich in siedender Soda-Lösung und in konz. Mineralsäuren. Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid und Phosphorpentachlorid im Rohr auf 125° 2.3.4-Trichlor-8-methyl-chinolin. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 160° erhält man 3-Chlor-2.4-dioxy-8-methyl-chinolin.

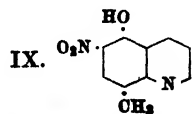
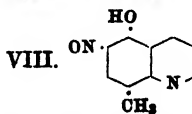
19. 5-Oxy-8-methyl-chinolin $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. HO



Durch Schmelzen von 8-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser (HERZFELD, B. 17, 905, 1551; Höchstler Farbw., D. R. P. 29123; *Frdl.* 1, 184). Durch Diazotieren von 5-Amino-8-methyl-chinolin in salzsaurer Lösung und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (NOELTING, TRAUTMANN, B. 23, 3675; H. F.). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder durch Sublimation). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 262—263° (N., T.), zersetzt sich bei langsamem Erhitzen von ca. 240° an (H., B. 17, 1551; N., T.) und schmilzt dann bei 245—248° (H., B. 17, 1551), 238° (H. F.). Löslich in heißer Soda-Lösung (H., B. 17, 1551). — Wird durch Zinn und Salzsäure zu 5-Oxy-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin reduziert (H. F.). Gibt beim Behandeln mit der berechneten Menge Natriumnitrit in Essigsäure unter Kühlung 8-Methyl-chinolinchinon-(5.6)-oxim-(6). Kuppelt mit Benzoldiazoniumchlorid unter Bildung eines bei 138—139° schmelzenden Produkts (rote Nadeln aus Alkohol; unlöslich in Wasser; löslich in Alkalilösungen) (N., T.). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rötlichbraune Färbung (H., B. 17, 1551).

5-Methoxy-8-methyl-chinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 5-Oxy-8-methyl-chinolin und Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (HERZFELD, B. 17, 1551). — Dunkelrotes Öl. Kp: 225—230°. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Äther.

6-Nitroso-5-oxy-8-methyl-chinolin $C_{10}H_9O_2N_2$, Formel VIII, ist desmotrop mit 8-Methyl-chinolinchinon-(5.6)-oxim-(6), Syst. No. 3222.

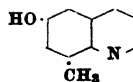


6-Nitro-5-oxy-8-methyl-chinolin $C_{10}H_9O_2N_2$, Formel IX. B. Durch Oxydation von

8-Methyl-chinolinchinon-(5.6)-oxim-(6) mit Kaliumferricyanid in heißer alkalischer Lösung (NOELTING, TRAUTMANN, B. 23, 3677). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 181—182°.

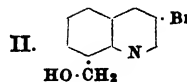
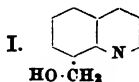
¹⁾ Eingehender wurde diese Verbindung erst nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von SPÄTH (*M.* 40, 125) beschrieben.

20. **6-Oxy-8-methyl-chinolin** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schmelzen von 8-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(6) mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser (HERZFELD, *B.* 17, 903). — Nadeln. *F.*: 200°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine gelbbraune Färbung.



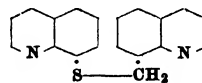
21. **8-Oxymethyl-chinolin, [Chinolyl-(8)]-carbinol** $C_{10}H_9ON$, Formel I.

3-Brom-8-oxymethyl-chinolin $C_{10}H_8ONBr$, Formel II. *B.* Durch Kochen von 3-Brom-8-chlor-methyl-chinolin mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge (HOWITZ, SCHWENK, *B.* 38, 1285; vgl. H., NÖTHER, *B.* 39, 2708). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 51°; mit Wasserdampf flüchtig (H., SCH.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer alkalischer Lösung 5-Brom-pyridin-dicarbonsäure-(2,3) (H., SCH.). Beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,4) erhält man 3-Brom-8-formyl-chinolin (H., SCH.).

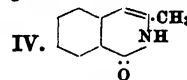
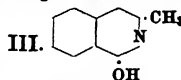


3-Brom-8-phenoxy-methyl-chinolin $C_{16}H_{13}ONBr = NC_6H_5Br \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kochen von 3-Brom-8-chlormethyl-chinolin mit Kaliumphenolat in Alkohol (HOWITZ, SCHWENK, *B.* 38, 1286; vgl. H., NÖTHER, *B.* 39, 2708). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 102° bis 103° (H., SCH.).

[Chinolyl - (8)] - [chinolyl - (8) - methyl] - sulfid $C_{19}H_{14}N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Natriumverbindung des 8-Mercapto-chinolins und 8-Brommethyl-chinolin in Alkohol (EDINGER, *B.* 41, 941). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 187°.



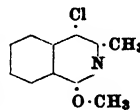
22. **1-Oxy-3-methyl-isochinolin** bzw. **1-Oxo-3-methyl-1,2-dihydro-isochinolin** $C_{10}H_9ON$, Formel III bzw. IV, **3-Methyl-isocarbostyryl**. *B.* Durch Erhitzen von 1,4-Dioxy-3-methyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 180° (GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 991). Aus 3-Methyl-isocumarin und alkoh. Ammoniak bei 100° (G., NEUMANN, *B.* 25, 3566). Beim Kochen von 3-Methyl-4-cyan-isocarbostyryl mit starker Schwefelsäure (G., N., *B.* 25, 3569; Höchster Farb., D. R. P. 69138; *Frdl.* 3, 968). — Krystalle (aus Alkohol, Wasser oder Benzol). *F.*: 211° (G., N.). — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub 3-Methyl-isochinolin (G., N.; H. F.). Beim Kochen mit Phosphoroxychlorid erhält man 1-Chlor-3-methyl-isochinolin (G., N.).



1-Methoxy-3-methyl-isochinolin $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-3-methyl-isochinolin mit Natriummethylat-Lösung (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 830 Anm.). — Riecht chinolinähnlich. *F.*: 32°. Kp₇₆₄: 258°. — Gibt mit Säuren Salze, die durch Wasser hydrolysiert werden.

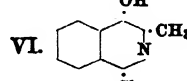
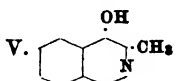
1-Äthoxy-3-methyl-isochinolin $C_{12}H_{13}ON = NC_6H_5(CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-3-methyl-isochinolin mit Natriumäthylat-Lösung (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 830 Anm.). — Chinolinartig riechendes Öl. Kp₇₆₄: 266°. — Gibt mit Säuren Salze, die durch Wasser hydrolysiert werden.

4-Chlor-1-methoxy-3-methyl-isochinolin $C_{11}H_{10}ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1,4-Dichlor-3-methyl-isochinolin mit Natriummethylat-Lösung auf 100° (GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 993). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 57–58°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in 15%iger Salzsäure, scheidet sich aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser wieder ab.



23. **4-Oxy-3-methyl-isochinolin** $C_{10}H_9ON$, Formel V.

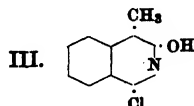
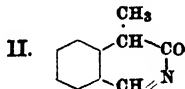
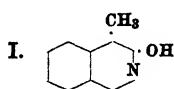
1-Chlor-4-oxy-3-methyl-isochinolin $C_{10}H_8ONCl$, Formel VI. *B.* Durch Erhitzen von wasserfreiem 1,4-Dioxy-3-methyl-isochinolin mit Phosphoroxychlorid auf 150–160° (GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 991). — Krystallpulver (aus Benzol). *F.*: 163° (Zers.). Löslich in Säuren und Alkalilaugen. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 200° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit schwefliger Säure 3-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin.



1-Chlor-4-methoxy-3-methyl-isochinolin $C_{11}H_{10}ONCl = NC_6H_5Cl(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 1-Chlor-4-oxy-3-methyl-isochinolin mit Methyljodid und Natrium-

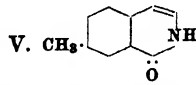
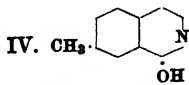
methylat in Methanol (GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 992). — In der Wärme fruchtartig riechende Nadeln (aus Methanol). F: 49°. Kp_{744} : 302–304°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

24. **3-Oxy-4-methyl-isochinolin** bzw. **3-Oxo-4-methyl-3,4-dihydroisochinolin** $C_{10}H_9ON$, Formel I bzw. II.



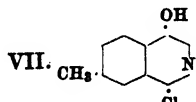
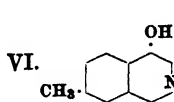
1-Chlor-3-oxy-4-methyl-isochinolin $C_{10}H_8ONCl$, Formel III. *B.* Aus 1,3-Dioxy-4-methyl-isochinolin beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 190–200° (GABRIEL, *B.* 20, 2504). — Nadeln (aus Eisessig). F: 224° (Zers.). Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.

25. **1-Oxy-7-methyl-isochinolin** bzw. **1-Oxo-7-methyl-1,2-dihydro-isochinolin** $C_{10}H_9ON$, Formel IV bzw. V. *B.* Durch Erhitzen von 1,4-Dioxy-7-methyl-isochinolin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 180° (FINDEKLEE, *B.* 38, 3548; vgl. GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 991). — Nadeln (aus Wasser). F: 162° (F.). Geht beim Kochen mit Phosphoroxychlorid in 1-Chlor-7-methyl-isochinolin über.

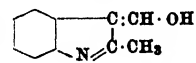


26. **4-Oxy-7-methyl-isochinolin** $C_{10}H_9ON$, Formel VI.

1-Chlor-4-oxy-7-methyl-isochinolin $C_{10}H_8ONCl$, Formel VII. *B.* Durch Erhitzen von 1,4-Dioxy-7-methyl-isochinolin mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 160–170° (FINDEKLEE, *B.* 38, 3548). — Krystalle (aus Eisessig).

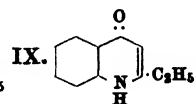
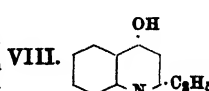


27. **3'-Oxy-2-methyl-3-methylen-indolenin**, **2-Methyl-3-oxymethylen-indolenin** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Methyl-indol-aldehyd-(3), Syst. No. 3184.

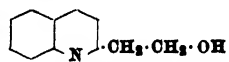


3. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$.

1. **4-Oxy-2-äthyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-2-äthyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, Formel VIII bzw. IX, **2-Äthyl-kynurin**. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von 2-Propionylamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, *Ar.* 237, 677). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz: 184–185°. Schwer löslich in heißem Benzol, unlöslich in Äther. — Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadelchen. F: ca. 220° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Ziegelrote Prismen. F: 190° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 166–167°.

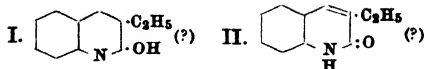


2. **2-[β-Oxy-äthyl]-chinolin**, **Chinaldylcarbinol**, **Chinaldinalkin** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chinaldin durch Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung auf 100° im Rohr (METHNER, *B.* 27, 2689) oder beim Kochen mit Formaldehyd-Lösung und verd. Alkohol auf dem Wasserbad (KÖNIGS, *B.* 32, 224). — Nadeln (aus Äther), Tafeln (aus Eisessig). F: 104–105° (K.). Löslich in heißem Wasser und Benzol, in absol. Alkohol und in feuchtem Äther (M.). — Reduktion mit Zinn und Salzsäure: M. Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig auf 150–160° 2-Vinyl-chinolin (M.). — $C_{11}H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen. F: 134–135° (unter Rotfärbung) (M.). — $C_{11}H_{11}ON + HCl + 3HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 135–136°; leicht löslich in siedendem, fast unlöslich in kaltem Wasser (M.). — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 208–209° (M.), 210° (Zers.) (K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (M.). — Pikrat $C_{11}H_{11}ON + C_6H_4O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (M.; K.). F: 165° (Zers.) (K.).

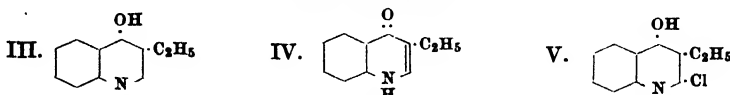


3. **2-Oxy-3-äthyl-chinolin (?)** bezw. **2-Oxo-3-äthyl-1.2-dihydro-chinolin (?)**

$C_{11}H_{11}ON$, Formel I bezw. II, **3-Äthyl-carbo-styryl (?)**. B. Neben 2-Chlor-3-äthyl-chinolin bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 2-Oxo-3-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (BAEYER, JACKSON, B. 13, 120). — Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 168°. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Wird durch Wasser zersetzt.

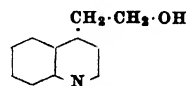


4. **4-Oxy-3-äthyl-chinolin** bezw. **4-Oxo-3-äthyl-1.4-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, Formel III bezw. IV, **3-Äthyl-kynurin**.

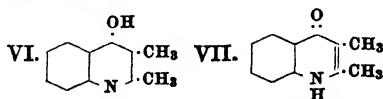


3-Chlor-4-oxy-3-äthyl-chinolin $C_{11}H_{10}ONCl$, Formel V. B. Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Monoanilinsalz der Äthylmalonsäure in Benzol, neben α,α -Dichlor-buttersäure-anilid (RÜGHEIMER, SCHRÄMM, B. 20, 1236; 21, 300). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248° (unter Braunfärbung). Leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in Soda-Lösung, löslich in konz. Salzsäure. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 165° 2.4-Dioxy-3-äthyl-chinolin.

5. **4-[β -Oxy-äthyl]-chinolin, Lepidylcarbinol**, Lepidin-alkin $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 4-Methyl-chinolin mit Formaldehyd und Wasser oder verd. Alkohol im Rohr auf 100°, neben 4-[β,β' -Dioxy-isopropyl]-chinolin (KOENIGS, B. 31, 2370). — $C_{11}H_{11}ON + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). F: ca. 146°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. F: 202° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 155–157°.

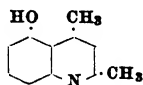


6. **4-Oxy-2.3-dimethyl-chinolin** bezw. **4-Oxo-2.3-dimethyl-1.4-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, Formel VI bezw. VII, **2.3-Dimethyl-kynurin**. B. Durch Umsetzung von α -Methyl-acetessigsäure-methylester mit Anilin oder von β -Phenylimino-buttersäure-methylester mit Natrium und Methyljodid in Benzol und Erhitzen

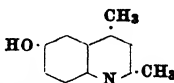


des so erhaltenen β -Phenylimino- α -methyl-buttersäure-methylesters auf 240–260° (CONRAD, LEMPACH, B. 24, 2991). — Prismen mit 1 H_2O (aus Wasser). Sublimiert bei 300°, schmilzt erst oberhalb 305°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in siedendem Alkohol. — $C_{11}H_{11}ON + HCl + H_2O$. Bildet leicht übersättigte Lösungen. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln.

7. **5-Oxy-2.4-dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Entsteht in geringer Menge neben 7-Oxy-2.4-dimethyl-chinolin beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Acetylaceton-mono-[3-oxy-anil] in Eisessig (BÜLOW, ISSLER, B. 36, 4017). — Grünbraune Nadeln. F: 200°.



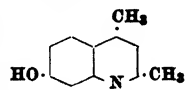
8. **6-Oxy-2.4-dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Amino-phenol durch mehrtägiges Erhitzen mit 3 Tln. Aceton auf 170–180° oder durch Erhitzen mit einem mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisch von Aceton und Paraldehyd und konz. Salzsäure auf 100° (ENGLEB, BAUER, B. 22, 213, 215). — Prismen oder Tafelchen (aus Alkohol). F: 214° (unkorr.). Fast unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton. Leicht löslich in Säuren und Alkaliläugen. — $C_{11}H_{11}ON + HCl$. Gelbliche Nadeln (aus konz. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{11}H_{11}ON + H_2SO_4$. Nadeln. Fast unlöslich in heißem absolutem Alkohol. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in konz. Salzsäure. — Pikrat $C_{11}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Blättchen oder Prismen (aus absol. Alkohol). F: 225° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser.



6-Methoxy-2.4-dimethyl-chinolin $C_{13}H_{13}ON = NC_6H_4(CH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von p-Anisidin mit konz. Salzsäure, Nitrobenzol und einem mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisch von Paraldehyd und Aceton auf 100° (KOENIGS, MENDEL, B. 37, 1334). — Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 92°. Verliert das Krystallwasser teilweise an der Luft. Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert blau. — Gibt beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid und Zinkchlorid das entsprechende Chinophthalon (rotgelbe Nadeln;

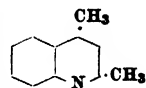
F: 272°. — Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung. — Sulfat. Nadeln (aus Wasser). F: 242° (Zers.). — Chromat. Gelbbraune Nadeln. Zersetzt sich bei 188°, ohne zu schmelzen. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 241°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 221°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

9. **7-Oxy-2,4-dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Neben 5-Oxy-2,4-dimethyl-chinolin beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Acetylaceton-mono-[3-oxy-anil] in Eisessig (Bülow, Issler, B. 36, 4016). — Krystalle (aus Alkohol).



F: 218°. Löst sich in Alkohol mit gelber Farbe. — $C_{11}H_{11}ON + HCl$. Nadeln.

10. **8-Oxy-2,4-dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 2-Amino-phenol-hydrochlorid mit 3 Mol

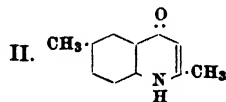
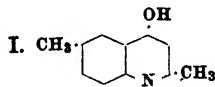


Aceton auf 170—180° oder besser durch Erhitzen von 2-Amino-phenol mit konz. Salzsäure und einem mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisch von Aceton und Paraldehyd (Engler, Bauer, B. 22, 210, 212). — Prismen (aus Äther). F: 65°. Kp: 281° (unkorr.). Sublimierbar. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser. Löslich in verdünnter, schwer löslich in konzentrierter Natronlauge. Schmeckt intensiv bitter. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung. — Hydrochlorid. Gelbliche Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Sublimiert, ohne zu schmelzen. — $C_{11}H_{11}ON + H_2SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in heißem absolutem Alkohol. — $2C_{11}H_{11}ON + H_2CrO_4$ (bei 70°). Citronengelbe Nadeln. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. — Pikrat $C_{11}H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 207° (Zers.). Schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, fast unlöslich in Wasser.

11. **α-Oxy-2,4-dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{11}ON = NC_6H_4(CH_3)_2 \cdot OH$. B. Beim Schmelzen von 2,4-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(x) mit Ätznatron und etwas Wasser (Beyer, J. pr. [2] 33, 409). — Grüne Nadeln. F: 44°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Löslich in Säuren und Alkalien. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln.

12. **4-Oxy-2,6-dimethyl-chinolin**

bezw. **4-Oxo-2,6-dimethyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, Formel I



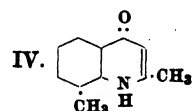
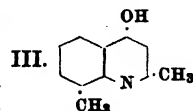
bezw. II, **2,6-Dimethyl-kynurin**. B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen

von β-p-Tolylimino-buttersäure-äthylester auf 240—250° (Conrad, Limpach, B. 21, 525; vgl. D. R. P. 42276; Frl. 1, 204). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 274—275°. Leicht löslich in siedendem Wasser. — $C_{11}H_{11}ON + HCl$ (bei 100°). Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Prismen (aus Wasser). F: 228°.

13. **4-Oxy-2,8-dimethyl-chinolin** bezw.

4-Oxo-2,8-dimethyl-1,4-dihydro-chinolin

$C_{11}H_{11}ON$, Formel III bezw. IV, **2,8-Dimethyl-kynurin**. B. Durch Kondensation von Acet-

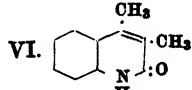
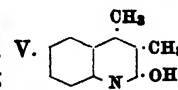


essigester mit o-Toluidin bei gewöhnlicher Temperatur und Erhitzen des erhaltenen β-o-Tolylimino-buttersäure-äthylesters auf 240° bis 250°, neben anderen Produkten (Conrad, Limpach, B. 21, 524; vgl. D. R. P. 42276; Frl. 1, 204). — Blättchen oder Tafeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 260° bis 261°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. — Gibt in wäbr. Lösung mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich von 250° an unter Dunkelfärbung. Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol.

14. **2-Oxy-3,4-dimethyl-chinolin** bezw.

2-Oxo-3,4-dimethyl-1,2-dihydro-chinolin

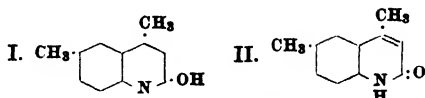
$C_{11}H_{11}ON$, Formel V bezw. VI, **3,4-Dimethyl-carbostyryl**. B. Beim Aufbewahren einer Lösung



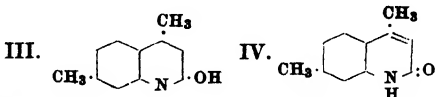
von α-Methyl-acetessigsäure-anilid in konz. Schwefelsäure (Knorr, A. 245, 358). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2-Propionyl-amino-acetophenon mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge (Camps, Ar. 237, 676). — Krystalle (aus Eisessig), Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 262° (K.), 266° (C.). Sehr schwer löslich in heißer Natronlauge (K.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol (nicht näher beschriebenes) 3,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin (K.). Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 3,4-Dimethyl-chinolin (K.; vgl. v. Müller, B. 23, 2257). Liefert beim Erhitzen

mit konz. Schwefelsäure auf 200° 2-Oxy-3.4-dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(x) (K.). Gibt mit Phosphorpentachlorid bei 180° 2-Chlor-3.4-dimethyl-chinolin (K.).

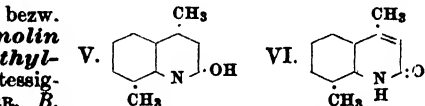
15. **2-Oxy-4.6-dimethyl-chinolin** bzw. **2-Oxo-4.6-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, Formel I bzw. II, **4.6-Dimethyl-carbostyryl**. B. Durch Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Acetessigsäure-p-toluidid (KNORR, B. 17, 542; A. 245, 365). — Prismen (aus Alkohol). F: 249° bis 250°. Löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. Ziemlich schwer löslich in verd. Alkalien und verd. Säuren; wird aus alkal. Lösungen durch Kohlendioxyd gefällt. — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 4.6-Dimethyl-chinolin.



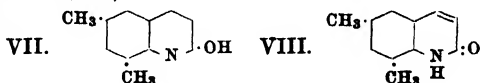
16. **2-Oxy-4.7-dimethyl-chinolin** bzw. **2-Oxo-4.7-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, Formel III bzw. IV, **4.7-Dimethyl-carbostyryl**. B. Durch Erhitzen von Acetessigester mit m-Toluidin auf 160° und Behandeln des entstandenen Acetessigsäure-m-toluidids mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (KNORR, A. 245, 370). — F: 220°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. Wird aus alkal. Lösungen durch Kohlendioxyd gefällt. — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 4.7-Dimethyl-chinolin. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 233—234°.



17. **2-Oxy-4.8-dimethyl-chinolin** bzw. **2-Oxo-4.8-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, Formel V bzw. VI, **4.8-Dimethyl-carbostyryl**. B. Durch Behandlung von Acetessigsäure-o-toluidid mit konz. Schwefelsäure (KNORR, B. 17, 542; A. 245, 368; EWINS, KING, Soc. 103 [1913], 107). — Tafeln (aus Essigsäure). F: 217—218° (E., Kl.). Schwer löslich in kaltem Wasser (KN.; E., Kl.). Löslich in warmer Natronlauge; wird aus der Lösung durch Kohlendioxyd gefällt (KN.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 4.8-Dimethyl-chinolin (KN.). — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 220° (KN.).

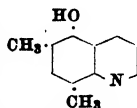


18. **2-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin** bzw. **2-Oxo-6.8-dimethyl-1.2-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, Formel VII bzw. VIII, **6.8-Dimethyl-carbostyryl**, „Cytisolin“. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, M. 40 [1919], 99, 118. — B. Neben anderen Produkten bei 4-stdg. Erhitzen von Cytisin (Syst. No. 3567) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 225—230° (FREUND, FRIEDMANN, B. 84, 617; FREUND, B. 37, 18). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199° (FREUND). Fast unlöslich in verd. Säuren (Fr., Fr.). — Wird durch Chromsäure zu Cytisolinsäure (Syst. No. 3341) oxydiert (FREUND), durch Natrium und Alkohol zu 6.8-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin reduziert (FREUND; EWINS, Soc. 103 [1913], 100).

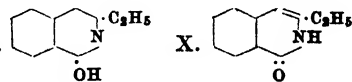


x-Nitro-2-oxy-6.8-dimethyl-chinolin, „Nitrocytisolin“ $C_{11}H_{10}O_2N_2 = NC_6H_4$, $(CH_3)_2(NO_2) \cdot OH$. B. Aus Cytisolin beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure (FREUND, B. 37, 20). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 275°.

19. **5-Oxy-6.8-dimethyl-chinolin** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Amino-6.8-dimethyl-chinolin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und Salzsäure und Erhitzen der Diazo-Lösung (NOELTING, TRAUTMANN, B. 23, 3683). — Tafeln (aus Chloroform). F: 197—198°. Sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, Chloroform und Wasser. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure.



20. **1-Oxy-3-äthyl-isochinolin** bzw. **1-Oxo-3-äthyl-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{11}H_{11}ON$, Formel IX bzw. X, **3-Äthyl-isocarbostyryl**. B. Aus 1.4-Dioxy-3-äthyl-isochinolin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 200° (GABRIEL, COLMAN, B. 33, 995). Durch Kochen von 3-Äthyl-4-cyan-isocarbostyryl (Syst. No. 3342) mit starker Schwefelsäure oder Phosphorsäure (DAMEROW, B. 27, 2235). — Tafelchen (aus Wasser). F: 140—141° (D.). Leicht löslich in Essigester, schwer in anderen Lösungsmitteln (D.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 3-Äthyl-isochinolin (D.). Gibt beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 1-Chlor-3-äthyl-isochinolin (D.).



1-Methoxy-3-äthyl-isochinolin $C_{13}H_{15}ON = NC_6H_5(C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-3-äthyl-isochinolin mit Natriummethylat-Lösung auf 100° (DAMEROW, *B.* 27, 2238). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{765} : $266-267^\circ$. — $2C_{13}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Fleischfarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 167° , ohne zu schmelzen. — Pikrat $C_{13}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. *F.*: 129° .

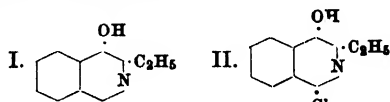
1-Äthoxy-3-äthyl-isochinolin $C_{13}H_{15}ON = NC_6H_5(C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DAMEROW, *B.* 27, 2239). — Angenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{765} : 274° . — $2C_{13}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Fleischfarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 176° . — Pikrat $C_{13}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Citronengelbe Prismen. *F.*: 148° .

1-Phenoxy-3-äthyl-isochinolin $C_{17}H_{19}ON = NC_6H_5(C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-3-äthyl-isochinolin mit einer Lösung von Natrium in Phenol auf 140° bis 150° (DAMEROW, *B.* 27, 2240). — Braunes Öl. Erstarrt nicht bei -10° . — Gibt mit Brom in Eisessig ein unbeständiges Perbromid (braunrote Blättchen; *F.*: $127-130^\circ$), das beim Aufbewahren oder rascher beim Erwärmen auf dem Wasserbad in ein Monobromderivat (s. u.) übergeht. — Pikrat $C_{17}H_{19}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbes Krystallpulver. *F.*: $135-136^\circ$.

x-Brom-[1-phenoxy-3-äthyl-isochinolin] $C_{17}H_{17}ONBr$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: $58-59^\circ$ (DAMEROW, *B.* 27, 2240).

21. 4-Oxy-3-äthyl-isochinolin $C_{11}H_{11}ON$,
Formel I.

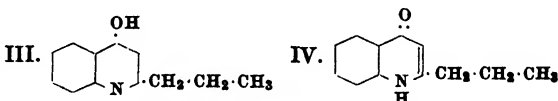
1-Chlor-4-oxy-3-äthyl-isochinolin $C_{11}H_{10}ONCl$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Di-oxy-3-äthyl-isochinolin mit Phosphoroxchlorid erst auf 120° , dann auf 155° (ULRICH, *B.* 37, 1693). — Säulen (aus Petroläther). *F.*: $124-125^\circ$ (unter Rotbraunfärbung). Leicht löslich in kaltem Äther, heißem Eisessig, Benzol und Alkohol, schwer in Petroläther.



1-Chlor-4-methoxy-3-äthyl-isochinolin $C_{13}H_{13}ONCl = NC_6H_4Cl(C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Oxy-4-methoxy-3-äthyl-isochinolin und Phosphoroxchlorid bei 100° (ULRICH, *B.* 37, 1693). Aus 1-Chlor-4-oxy-3-äthyl-isochinolin beim Kochen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung (U., *B.* 37, 1694). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: $55,5^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Aceton, unlöslich in kaltem Wasser.

4. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{13}ON$.

1. 4-Oxy-2-propyl-chinolin bzw. **4-Oxo-2-propyl-1.4-dihydro-chinolin** $C_{12}H_{13}ON$,
Formel III bzw. IV, **2-Propyl-kynurin**. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von 2-Butyrylamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, *Ar.* 237, 680). — Nadeln (aus verd. Alkohol), krystallwasserhaltige Nadeln (aus Wasser). *F.*: 166° . — $2C_{12}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. *F.*: 228° (Zers.).

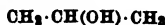


2. 2-[β-Oxy-propyl]-chinolin, Methyl-chinaldyl-carbinol $C_{13}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

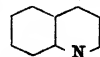


2-[γ,γ,γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin, Trichlormethyl-chinaldyl-carbinol, Chloralchinaldin $C_{13}H_{10}ONCl_3 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Chloral und Chinaldin beim Erwärmen auf dem Wasserbad (v. MILLER, SPADY, *B.* 18, 3402; 19, 131; EINHORN, *B.* 18, 3465; 19, 904; GERNGROSS, *B.* 42, 401). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 148° (El.), 147° (G.), $146-147^\circ$ (v. M., Sp., *B.* 19, 133). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol (v. M., Sp., *B.* 18, 3403). — Gibt bei vorsichtigem Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge α-Oxy-β-[chinolyl-(2)]-propionsäure und in geringerer Menge β-[Chinolyl-(2)]-acrylsäure (El., *B.* 19, 904, 906; vgl. EL., LEHNKEBING, *A.* 246, 163), beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung ausschließlich β-[Chinolyl-(2)]-acrylsäure (v. M., Sp., *B.* 18, 3403). Liefert bei Einw. von Phosphorpentachlorid in siedendem Chloroform 2-[γ,γ,γ-Trichlor-α-propenyl]-chinolin (El., L., *A.* 246, 165).

3. 4-[β-Oxy-propyl]-chinolin, Methyl-lepidyl-carbinol $C_{13}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.



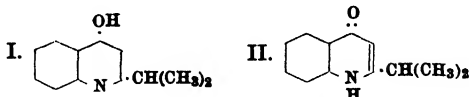
4-[γ,γ,γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin, Trichlormethyl-lepidyl-carbinol, Chlorallepidin $C_{13}H_{10}ONCl_3 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. *B.* Aus 4-Methyl-chinolin und Chloral auf dem Wasserbad (v. MILLER, SPADY, *B.* 19, 134). — *F.*: 175° (v. M., Sp.). — Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure



und Phosphor im Rohr auf 150—160° entsteht γ -Propyl-chinolin (KOENIGS, B. 31, 2376). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge β -[Chinoly-(4)]-acrylsäure (KOENIGS, MÜLLER, B. 37, 1338).

4. **4-Oxy-2-isopropyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-2-isopropyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{12}H_{13}ON$, Formel I bzw. II, **2-Isopropyl-kynurin**. B. Neben

anderen Verbindungen beim Kochen von 2-Isobutyrylamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, Ar. 239, 594, 595). — Prismen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 196°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Benzol und in heißem Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in Ammoniak und Soda-Lösung. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter. — Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung. — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.



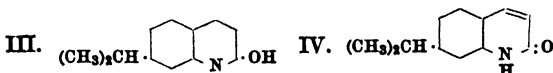
5. **4-[β -Oxy- β -isopropyl]-chinolin**, β -[Chinoly-(4)]-propylalkohol $C_{12}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

4-[β' -Brom- β -oxy-isopropyl]-chinolin, γ -Brom- β -[chinoly-(4)]-propylalkohol $C_{12}H_{13}ONBr = NC_6H_4 \cdot CH(CH_2Br) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Beim Kochen von 4-[β , β' -Dioxy-isopropyl]-chinolin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (KOENIGS, B. 31, 2373). — Tafeln (aus Benzol). F: 126—127°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester und Aceton, schwer in Benzol und Ligroin. — Zersetzt sich bei ca. 180°.



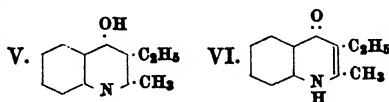
4-[β' -Jod- β -oxy-isopropyl]-chinolin, γ -Jod- β -[chinoly-(4)]-propylalkohol $C_{12}H_{13}ONI = NC_6H_4 \cdot CH(CH_2I) \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Neben 4-[β , β' -Dijod-isopropyl]-chinolin bei 2—3-stdg. Kochen von 4-[β , β' -Dioxy-isopropyl]-chinolin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (KOENIGS, B. 31, 2374). — Fast farblose Krystalle (aus Äther). F: 117—119°.

6. **2-Oxy-7-isopropyl-chinolin** bzw. **2-Oxo-7-isopropyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{14}H_{15}ON$, Formel III bzw. IV, **7-Isopropyl-carbostyrl**. B. Aus 2-Amino-4-isopropyl-zimtsäure beim Kochen mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure (WIDMAN, B. 19, 264). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in siedendem Wasser. Unlöslich in Salzsäure, löslich in Alkalien beim Erwärmen. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxchlorid im Rohr auf 130—140° 2-Chlor-7-isopropyl-chinolin. Reagiert nicht mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge.



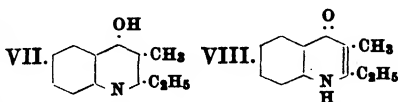
7. **4-Oxy-2-methyl-3-äthyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-2-methyl-3-äthyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{13}H_{15}ON$, Formel V bzw. VI, **2-Methyl-3-äthyl-kynurin**. B. Durch Umsetzung von α -Äthyl-acetessigsäure-methylester mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur oder von β -Phenylimino-buttersäure-methylester mit Natrium

und Äthyljodid in Benzol und Erhitzen des so erhaltenen β -Phenylimino- α -äthyl-buttersäure-methylesters auf 240—260° (CONRAD, LIMPACH, B. 24, 2992). — F: 290°. Schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol.



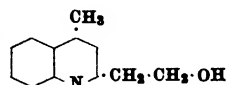
8. **4-Oxy-3-methyl-2-äthyl-chinolin** bzw.

4-Oxo-3-methyl-2-äthyl-1,4-dihydro-chinolin $C_{13}H_{15}ON$, Formel VII bzw. VIII, **3-Methyl-2-äthyl-kynurin**. B. In geringer Menge beim Erhitzen von α -Propionyl-propionsäure-methylester (Bd. III, S. 686) mit Anilin auf 240° (BOUVEAULT, Bl. [3] 4, 643). — Krystalle. F: 295°. Unlöslich in Äther.

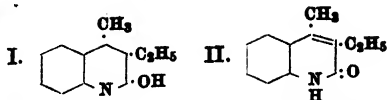


9. **2^a-Oxy-4-methyl-2-äthyl-chinolin**, **4-Methyl-2-[β -oxy-äthyl]-chinolin**, β -[4-Methyl-chinoly-(2)]-äthylalkohol $C_{14}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,4-Dimethyl-chinolin und ca. 1 Mol Formaldehyd in siedender, wäßrig-alkoholischer Lösung (KOENIGS, MENGEL, B. 37, 1326). — Krystallaggregate (aus Essigester). F: 98°.

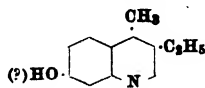
— Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) 4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2). — $C_{14}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 193—194°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in absol. Alkohol. — $2C_{14}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 210—211° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 164—166°.



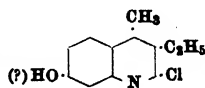
10. **2-Oxy-4-methyl-3-äthyl-chinolin** bzw. **2-Oxo-4-methyl-3-äthyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{15}ON$, Formel I bzw. II, **4-Methyl-3-äthyl-carbostyrl.** B. Neben anderen Verbindungen beim Kochen von 2-Butyrylamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, *Ar.* 237, 680). — Nadeln (aus Alkohol). F: 226°.



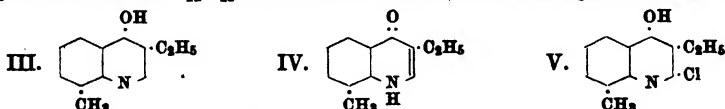
11. **7(?) - Oxy-4-methyl-3-äthyl-chinolin** $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. In geringer Menge durch Diazotieren von 7(?) - Amino-4-methyl-3-äthyl-chinolin mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad (BYVANCK, *B.* 31, 2148). — Krystalle (aus Äther). F: 189°.



2-Chlor-7(?) - oxy-4-methyl-3-äthyl-chinolin $C_{15}H_{13}ONCl$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotieren von 2-Chlor-7(?) - amino-4-methyl-3-äthyl-chinolin mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad (BYVANCK, *B.* 31, 2151). — Krystalle (aus Methanol). F: 227°. Sehr schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in schwach alkal. Lösung 6-Chlor-4-methyl-5-äthyl-pyridin-dicarbonsäure-(2,3). — Hydrochlorid. Gelbrote Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert. — Hydrojodid. Hellgelbe Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

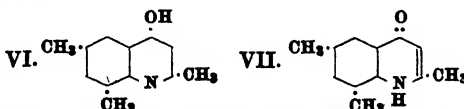


12. **4-Oxy-8-methyl-3-äthyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-8-methyl-3-äthyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{15}ON$, Formel III bzw. IV, **8-Methyl-3-äthyl-kynurin.**

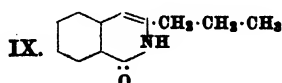
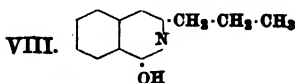


2-Chlor-4-oxy-8-methyl-3-äthyl-chinolin $C_{15}H_{13}ONCl$, Formel V. B. In geringer Menge bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf saures Äthylmalonsäures o-Toluidin in Benzol (RÜGHEIMER, SCHRAMM, *B.* 20, 1238; 21, 301). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225—225,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol. Löslich in Soda-Lösung. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 165° 2,4-Dioxy-8-methyl-3-äthyl-chinolin.

13. **4-Oxy-2,6,8-trimethyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-2,6,8-trimethyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{18}H_{19}ON$, Formel VI bzw. VII, **2,6,8-Trimethyl-kynurin.** B. Durch Umsetzung von asymm. m-Xylidin mit Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 240° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 526; vgl. D. R. P. 42276; *Frdl.* 1, 204). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). F: 263—264°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Liefert mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid 4-Chlor-2,6,8-trimethyl-chinolin. — Chloroplatinat. Bläßgelbe Nadelchen. F: 282° (Zers.).



14. **1-Oxy-3-propyl-isochinolin** bzw. **1-Oxo-3-propyl-1,2-dihydro-isochinolin** $C_{15}H_{17}ON$, Formel VIII bzw. IX, **3-Propyl-isocarbostryl.** B. Durch Erhitzen von 3-Propyl-4-cyan-isocarbostryl (Syst. No. 3343) mit starker Schwefelsäure (ALBAHARY, *B.* 29, 2394).



— Bläßgelbe Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 130—131°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin, schwer in siedendem Wasser. — Gibt beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 1-Chlor-3-propyl-isochinolin.

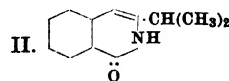
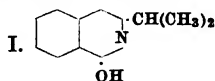
1-Methoxy-3-propyl-isochinolin $C_{18}H_{19}ON = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Aus 1-Chlor-3-propyl-isochinolin und Natriummethylat-Lösung bei 100° (ALBAHARY, *B.* 29, 2396). — Bläßgelbes, blumenartig riechendes Öl. Kp_{760} : 281°. — $C_{18}H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Bläßgelbe Blättchen. F: 130—132° (Zers.). — $2C_{18}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 169—170°. — Pikrat $C_{18}H_{19}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelb, krystallinisch. Schmilzt unter Braunfärbung bei 130—134°.

1-Äthoxy-3-propyl-isochinolin $C_{19}H_{21}ON = NC_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (ALBAHARY, *B.* 29, 2396). — Würzig riechende Flüssigkeit. Kp_{760} : 287°. — $C_{19}H_{21}ON + HCl + AuCl_3$. Bläßgelbe Blättchen. — $2C_{19}H_{21}ON + 2HCl +$

PtCl₄. Rotgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 178—182°, ohne zu schmelzen. — Pikrat C₁₄H₁₇ON + C₆H₅O₇N₃. Gelbe Nadeln. F: 130°.

1-Phenoxy-3-propyl-isochinolin C₁₈H₁₇ON = NC₆H₅(O·C₆H₅)·CH₂·CH₂·CH₃. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-3-propyl-isochinolin mit einer Lösung von Natrium in Phenol auf 145° (ALBAHARY, *B.* 29; 2397). — Öl. Erstarrt nicht beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz-Gemisch. — Pikrat C₁₈H₁₇ON + C₆H₅O₇N₃. Nadeln. F: 96—98°.

15. 1-Oxy-3-isopropyl-isochinolin bezw. **1-Oxo-3-isopropyl-1,2-dihydro-isochinolin** C₁₃H₁₅ON, Formel I bezw. II, **3-Isopropyl-isocarbostyryl**. *B.* Durch Erhitzen von 3-Isopropyl-4-cyan-isocarbostyryl (Syst. No. 3343) mit starker Schwefelsäure (LEHMKUHL, *B.* 30, 892). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 186—189° (Braunfärbung). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Eisessig. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 1-Chlor-3-isopropyl-isochinolin.

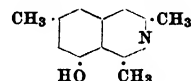


1-Methoxy-3-isopropyl-isochinolin C₁₃H₁₅ON = NC₆H₅(O·CH₃)·CH(CH₃)₂. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-3-isopropyl-chinolin mit Natriummethylat-Lösung auf 100° (LEHMKUHL, *B.* 30, 893). — Kp₇₇₁: 268—270°. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle.

1-Äthoxy-3-isopropyl-isochinolin C₁₄H₁₇ON = NC₆H₅(O·C₂H₅)·CH(CH₃)₂. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (LEHMKUHL, *B.* 30, 894). — Kp₇₇₁: 283—285°. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle.

1-Phenoxy-3-isopropyl-isochinolin C₁₈H₁₇ON = NC₆H₅(O·C₆H₅)·CH(CH₃)₂. *B.* Durch Erhitzen von 1-Chlor-3-isopropyl-isochinolin mit einer Lösung von Natrium in Phenol auf 140—150° (LEHMKUHL, *B.* 30, 894). — Rötliches Öl. Löslich in Alkohol sowie in starker Salzsäure.

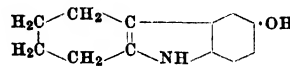
16. 8-Oxy-1.3.6-trimethyl-isochinolin C₁₃H₁₅ON, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. I, S. 810.



17. 6-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol C₁₁H₁₃ON, s. nebenstehende Formel.

6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol C₁₃H₁₅ON = HNC₆H₁₁·O·CH₃. *B.* Durch Umsetzen von Cyclohexanon mit 4-Methoxy-phenylhydrazin-hydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol und Kochen des entstandenen Hydrazons mit verd. Schwefelsäure (BORSCHKE, *A.* 359, 65). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94—95°. Läßt sich unter vermindertem Druck destillieren. — Gibt bei der Destillation über Bleioxyd 3-Methoxy-carbazol (*B.*, *A.* 359, 79).

6-Äthoxy-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol C₁₄H₁₇ON = HNC₆H₁₁·O·C₂H₅. *B.* Durch Umsetzen von Cyclohexanon mit 4-Äthoxy-phenylhydrazin-hydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol und Kochen des entstandenen Hydrazons mit verd. Schwefelsäure (BORSCHKE, *A.* 359, 65). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°.



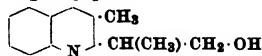
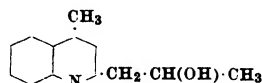
5. Oxy-Verbindungen C₁₃H₁₅ON.

1. 2'-Oxy-4-methyl-2-propyl-chinolin, 4-Methyl-2-[β-oxy-propyl]-chinolin, β-[4-Methyl-chinoly]-2]-isopropylalkohol C₁₃H₁₅ON, s. nebenstehende Formel.

4-Methyl-2-[γ,γ,γ-trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin, **Chloral-2.4-dimethyl-chinolin** C₁₃H₁₅ONCl₃ = NC₆H₅(CH₃)₂·CH₂·CH(OH)·CCl₃. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Chloral und 2.4-Dimethyl-chinolin unter Selbsterwärmung (SPALLINO, CUCCHIARONI, *G.* 42 I [1912], 519, 521). — Nadeln (aus Alkohol). F: 67°. — Spaltet beim Erwärmen auf dem Wasserbad Wasser ab unter Bildung von 4-Methyl-2-[γ,γ,γ-trichlor-α-propenyl]-chinolin (F: 124°).

Das von KOENIGS, MENGEL (*B.* 37, 1330) durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-chinolin mit Chloral in Amylacetat auf 130—140° erhaltene und als 4-Methyl-2-[γ,γ,γ-trichlor-β-oxy-propyl]-chinolin aufgefaßte Produkt vom Schmelzpunkt 126° ist nach Bildungsweise und Eigenschaften identisch mit 4-Methyl-2-[γ,γ,γ-trichlor-α-propenyl]-chinolin.

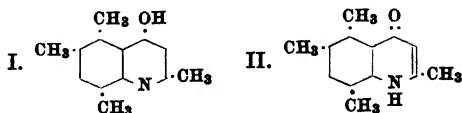
2. 2'-Oxy-3-methyl-2-isopropyl-chinolin, 3-Methyl-2-[β-oxy-isopropyl]-chinolin, β-[3-Methyl-chinoly]-2]-isopropylalkohol C₁₃H₁₅ON, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methyl-2-äthyl-chinolin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 100° (KOENIGS, BISCHKOFF, *B.* 34, 4329). — Krystalle (aus Wasser). F: 87—88°.



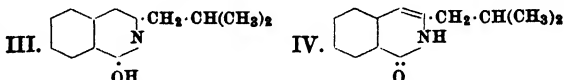
Verbindung mit Cadmiumjodid. Gelbliche Krystalle. F: 157—160° (Zers.). — $2C_{13}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 200—205° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

3. *α-Oxy-3.6-dimethyl-2-äthyl-chinolin* $C_{13}H_{15}ON = NC_2H_5(CH_3)_2(C_6H_5) \cdot OH$. B. Beim Schmelzen von 3.6-Dimethyl-2-äthyl-chinolin-sulfonsäure-(x) mit Ätzkali (HABZ, B. 18, 3390). — Krystalle. F: 45°. Kp: 312—316°. — Kaliumsalz. Blättchen. Leicht löslich in Alkohol.

4. *4-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-chinolin* bzw. *4-Oxo-2.5.6.8-tetramethyl-1.4-dihydro-chinolin* $C_{13}H_{15}ON$, Formel I bzw. II, *2.5.6.8-Tetramethyl-kynurin*. B. Aus β -[2.4.5-Trimethylphenylimino]-buttersäure-methylester (Bd. XII, S. 1156) bei raschem Erhitzen auf 250° (CONRAD, LIMPACH, B. 21, 529; D. R. P. 42276; *Frdl.* 1, 204). — Prismen (aus Alkohol). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung bei 285°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser. — Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht neben anderen Produkten 3-Nitro-4-oxy-2.x.x-trimethyl-chinolin-carbonsäure-(x) (Syst. No. 3343) (C., L., B. 21, 529). Gibt beim Erwärmen mit Chloroform in wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4-Oxy-2.5.6.8-tetramethyl-chinolin-aldehyd-(3) (C., L., B. 21, 1976). — $2C_{13}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 275°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.



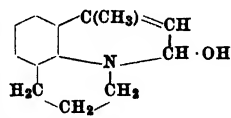
5. *1-Oxy-3-isobutyl-iso-chinolin* bzw. *1-Oxo-3-isobutyl-1.2-dihydro-iso-chinolin* $C_{13}H_{15}ON$, Formel III bzw. IV,



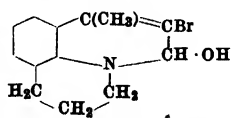
3-Isobutyl-isocarbostryl. B. Durch Erhitzen von 3-Isobutyl-4-cyan-isocarbostryl (Syst. No. 3343) mit starker Schwefelsäure (LEHMKEHL, B. 30, 896). — Braune Tafeln (aus Alkohol). F: 138—139°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid 1-Chlor-3-isobutyl-chinolin.

6. *2-Oxy-4-methyl-1.8-trimethylen-1.2-dihydro-chinolin*, α_1 -*Oxy- γ_1 -methyl-julolin* $C_{13}H_{15}ON$, s. neben-

stehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Oxo-4-methyl-1.8-trimethylen-1.2-dihydro-chinolin (Syst. No. 3185) mit 8%igem Natrium-amalgam und siedendem 98%igem Alkohol (REISSERT, B. 25, 114). — Krystalle. F: 45° (korr.). Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Mineralsäuren, unlöslich in Alkalien. — Liefert beim Behandeln mit 2 Atomen Brom in Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser oder Alkohol 3-Brom-2-oxy-4-methyl-1.8-trimethylen-1.2-dihydro-chinolin. Reagiert nicht mit Methyljodid, Acetanhydrid und Benzoylchlorid.



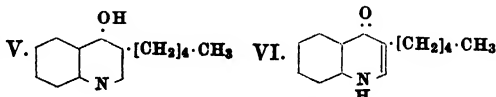
3-Brom-2-oxy-4-methyl-1.8-trimethylen-1.2-dihydro-chinolin, β_1 -*Brom- α_1 -oxy- γ_1 -methyl-julolin* $C_{13}H_{14}ONBr$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von 2-Oxy-4-methyl-1.8-trimethylen-1.2-dihydro-chinolin mit 2 Atomen Brom in Eisessig und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser oder Alkohol (REISSERT, B. 25, 116). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 80,5° (korr.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser. — Gibt mit Brom in Eisessig ein bei ca. 140° (Zers.) schmelzendes Dibromid, das beim Kochen mit Wasser 2 Atome Brom wieder abgibt.




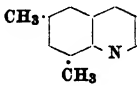
6. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{17}ON$.

1. *4-Oxy-3-n-amyl-chinolin* bzw. *4-Oxo-3-n-amyl-1.4-dihydro-chinolin* $C_{14}H_{17}ON$, Formel V bzw. VI,

3-n-Amyl-kynurin. B. Aus Onanthyliden-anthranilsäure bei 30-stdg. Erhitzen im Rohr auf 200° (NIEMENTOWSKI, ORZECZOWSKI, B. 28, 2821). — Nadeln (aus Äther). F: 85°. Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in kaltem Wasser sowie in Säuren und Alkalien.



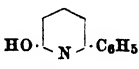
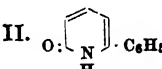
2. **2-[β -Oxy-isoamyl]-chinolin, Isopropyl-chinaldyl-carbinol** $C_{14}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.  $\cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH(CH_3)_2$
 B. Aus Chinaldin und Isobutyraldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf dem Wasserbad (BRUNNER, B. 20, 2041). — Mikroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Petroläther, sehr schwer in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). Triklin (HAUSHOFER). F: 143—145°.

3. **2^a-Oxy-6.8-dimethyl-2-propyl-chinolin, 6.8-Dimethyl-2-[β -oxy-propyl]-chinolin, β -[6.8-Dimethyl-chinoly]- (2)]-isopropylalkohol** $C_{14}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. 


6.8-Dimethyl-2-[γ - γ -trichlor- β -oxy-propyl]-chinolin, Chloral-2.6.8-trimethyl-chinolin $C_{14}H_{15}ONCl_3 = NC_6H_4(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. B. Aus 1 Mol 2.6.8-Trimethyl-chinolin und 1 Mol Chloral auf dem Wasserbad (PANAJOTOW, B. 20, 41). — Gelbliche Nadeln (aus Petroläther). F: 108°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Petroläther. — Gibt beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung β -[6.8-Dimethyl-chinoly]- (2)]-acrylsäure.

8. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}ON$.

1. **6-Oxy-2-phenyl-pyridin** bzw. **6-Oxo-2-phenyl-1.6-dihydro-pyridin, 2-Phenyl-pyridon-(6)** $C_{11}H_9ON$, Formel I bzw. II. B. Beim Kochen von 6-Phenyl-cumalin mit Ammoniumacetat und Eisessig (LEBEN, B. 20, 1678). — Gelbe Schuppen (aus Benzol). F: 197°. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol. — Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht 2-Phenyl-pyridin. Beim Erhitzen mit Phosphortrichlorid auf 150° erhält man 6-Chlor-2-phenyl-pyridin. — Hydrochlorid. Hellgelbe Nadeln. F: 104°.

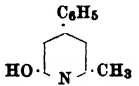
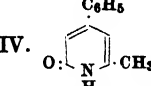
I.  II. 

2. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{11}ON$.

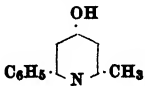
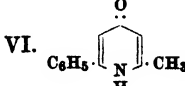
1. **2-[α -Oxy-benzyl]-pyridin, Phenyl- α -pyridyl-carbinol, α -[α -Pyridyl]-benzylalkohol** $C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.  $\cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$
 B. Beim Kochen von Phenyl- α -pyridyl-keton mit Zinkstaub und Natriumäthylat-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, B. 37, 1371). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). Rhombisch bipyramidal (v. FEDOROW, Z. Kr. 46, 212; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 695). F: 82°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther; leicht löslich in verd. Mineralsäuren (Tsch.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Phenyl- α -pyridyl-keton (Tsch.). — $2C_{12}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen (aus Wasser). F: 197° (Zers.) (Tsch.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

2. **4-[α -Oxy-benzyl]-pyridin, Phenyl- γ -pyridyl-carbinol, α -[γ -Pyridyl]-benzylalkohol** $C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Phenyl- γ -pyridyl-keton mit Zinkstaub und Natriumäthylat-Lösung (TSCHITSCHIBABIN, B. 37, 1372). — Krystalle (aus Benzol oder Essigester). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther; leicht löslich in Mineralsäuren. — Wird durch Kaliumpermanganat zu Phenyl- γ -pyridyl-keton oxydiert. — $2C_{12}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Schuppen (aus Wasser). F: 205°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

3. **6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-pyridin** bzw. **6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.6-dihydro-pyridin, 2-Methyl-4-phenyl-pyridon-(6)** $C_{13}H_{11}ON$, Formel III bzw. IV. B. Beim Erhitzen von 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3) auf 240—245° (RUHEMANN, Soc. 75, 413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208°. Löst sich in Säuren und Alkalien. — $2C_{13}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln.


III.  IV. 

4. **4-Oxy-2-methyl-6-phenyl-pyridin** bzw. **4-Oxo-2-methyl-6-phenyl-1.4-dihydro-pyridin, 2-Methyl-6-phenyl-pyridon-(4)** $C_{13}H_{11}ON$, Formel V bzw. VI. B. Beim Eindampfen von α -Acetyl- α -benzoyl-aceton mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad (RUHEMANN, Soc. 93, 1284). Beim Erhitzen von 4-Oxy-2-methyl-6-phenyl-5-cyan-pyridin mit konz. Salzsäure auf 200° (v. MEYER, J. pr. [2] 70,


V.  VI. 

560). — Nadeln (aus Wasser). F: 178,5° (v. M.), 177—178° (R.). — $C_{12}H_{11}ON + HCl$. Nadeln. Sintert bei 225°, schmilzt bei 242°; leicht löslich in siedendem Wasser (R.). — $2C_{12}H_{11}ON + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. Wird bei ca. 155° schwarz; schwer löslich in kaltem Wasser (R.). — $2C_{12}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (R.). — Pikrat $C_{12}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 194—195°; schwer löslich in kaltem Wasser (R.).

3. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{11}ON$.

1. *2-[2-Oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridin, α-[2-Oxy-phenyl]-β-[α-pyridyl]-äthan, 2'-Oxy-dihydro-α-stilbazol* $C_{12}H_{11}ON$,  $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ s. nebenstehende Formel.

α, β -Dibrom- α -[2-oxy-phenyl]- β -[α -pyridyl]-äthan, 2'-Oxy- α -stilbazol-dibromid $C_{12}H_9ONBr_2 = NC_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus 2'-Oxy- α -stilbazol (S. 128) und 1 Mol Brom in verd. Salzsäure (BUTTER, B. 23, 2699). — Krystalle (aus verd. Alkohol).

2. *2-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridin, α-Oxy-α-phenyl-β-[α-pyridyl]-äthan, Phenyl-α-picolyl-carbinol, Phenyl-α-picolyl-alkin, α-Stilbazolalkin* $C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. 

a) *Rechtsdrehendes Phenyl-α-picolyl-carbinol* $C_{12}H_{11}ON = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. B. Aus inakt. Phenyl- α -picolyl-carbinol durch Spaltung mit Hilfe der [d-Campher]- β -sulfonsäure; das Salz der l-Base ist schwerer löslich und kristallisiert aus der wäbr. Lösung zuerst aus; das Salz der d-Base wird aus den Mutterlaugen gewonnen (LÖFFLER, GRUNERT, B. 40, 1346). — Wurde nicht optisch rein erhalten. F: 123—124°. $[\alpha]_D^{25} = +25,9^\circ$ (Chloroform; c = 13). — Durch Einw. von Natrium und Alkohol entsteht α -Stilbazolin (Bd. XX, S. 299). — Saures d-weinsaures Salz. $C_{12}H_{11}ON + C_4H_4O_6$. F: 134—135°.

b) *Links-drehendes Phenyl-α-picolyl-carbinol* $C_{12}H_{11}ON = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. B. s. o. bei der rechtsdrehenden Form. — F: 128—129° (LÖFFLER, GRUNERT, B. 40, 1346). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform. $[\alpha]_D^{25} = -36,4^\circ$ (Chloroform; c = 13). — Bei der Einw. von Natrium und Alkohol entsteht α -Stilbazolin (Bd. XX, S. 299). — $C_{12}H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. F: 138°. — $2C_{12}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Krystalle. F: 163°. — Salz der [d-Campher]- β -sulfonsäure $C_{12}H_{11}ON + C_{10}H_7O_6S + 1,5H_2O$. Nadeln. F: 67—68°.

c) *Inaktives Phenyl-α-picolyl-carbinol* $C_{12}H_{11}ON = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$. B. Bei 24—30-stdg. Erhitzen von Benzaldehyd, α -Picolin und Wasser im Rohr auf 125° (LÖFFLER, GRUNERT, B. 40, 1343; vgl. a. ROTZ, B. 33, 3478). — Blättchen (aus Wasser). F: 107—108°; löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (L., GR.). — Läßt sich mit Hilfe von [d-Campher]- β -sulfonsäure, nicht aber durch d-Weinsäure, in die opt.-akt. Komponenten spalten (L., GR.). — Liefert beim Behandeln mit Natrium und Alkohol α -Stilbazolin (Bd. XX, S. 299) und α -Stilbazol (Bd. XX, S. 441) (BACH, B. 34, 2233). Gibt beim Nitrieren mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung [2-Nitro-phenyl]- α -picolyl-carbinol (B., B. 34, 2235). — Hydrochlorid. F: 102—103° (L., GR.). — $C_{12}H_{11}ON + HBr$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 80—81° (L., GR.). — $C_{12}H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 141—142° (L., GR.). — $2C_{12}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 104° (R.; L., GR.), wasserfrei bei 174—175° (L., GR.). — Pikrat $C_{12}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 123—124° (L., GR.). — Ferrocyanid. Hellgrüne Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen (L., GR.). — Saures d-weinsaures Salz $C_{12}H_{11}ON + C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Krystalle. F: 39—40° (L., GR.).

α -Oxy- α -[3-nitro-phenyl]- β -[α -pyridyl]-äthan, [2-Nitro-phenyl]- α -picolyl-carbinol $C_{12}H_{11}O_3N_2 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Durch 7—8-stdg. Erhitzen von 6 g o-Nitro-benzaldehyd, 6 g α -Picolin und 3 g Wasser im Rohr auf 137—140° (ROTZ, B. 33, 3476). Beim Behandeln von Phenyl- α -picolyl-carbinol mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung (BACH, B. 34, 2235). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 137—138° (R.), 137° (B.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Wasser (R.). — $C_{12}H_{11}O_3N_2 + HCl + AuCl_3$. Prismen. F: 155° (R.). — $2C_{12}H_{11}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 212° (R.). — Pikrat. F: 161° (R.). — $4C_{12}H_{11}O_3N_2 + H_4Fe(CN)_6$. Hellgrün. F: 148° (Zers.) (R.).

α -Acetoxy- α -[2-nitro-phenyl]- β -[α -pyridyl]-äthan, [2-Nitro-phenyl]- α -picolyl-carbinacetat $C_{12}H_{11}O_4N_2 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus [2-Nitro-phenyl]- α -picolyl-carbinol, Eisessig und konz. Schwefelsäure (R., B. 33, 3477). — F: 82°.

α -Oxy- α -[4-nitro-phenyl]- β -[α -pyridyl]-äthan, [4-Nitro-phenyl]- α -picolyl-carbinol $C_{12}H_{11}O_3N_2 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Durch 10-stdg. Erhitzen

von 6 g p-Nitro-benzaldehyd mit 5 g α -Picolin und 6 g Wasser im Rohr auf 135–140° (KNICK, B. 35, 1162). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwer in siedendem Aceton und siedendem Benzol, fast unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. — $C_{13}H_{13}O_3N_2 + HCl$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 215°. — $C_{13}H_{13}O_3N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelb, amorph. F: 105°. — $C_{13}H_{13}O_3N_2 + HCl + HgCl_2$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 128°, zersetzt sich bei 169°. — $2C_{13}H_{13}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 203° (Zers.). — Pikrat $C_{13}H_{13}O_3N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 182°.

α -Benzoyloxy- α -[4-nitro-phenyl]- β -[α -pyridyl]-äthan, [4-Nitro-phenyl]- α -picolyl-carbinbensoat $C_{20}H_{16}O_4N_2 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus [4-Nitro-phenyl]- α -picolyl-carbinol und Benzoylchlorid in Natronlauge (Kn., B. 35, 1163). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192–193°. — $2C_{20}H_{16}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Amorpher, gelbroter Niederschlag. Zersetzt sich bei 229°.

3. 4-[β -Oxy- α -phenyl-äthyl]-pyridin, β -Oxy- α -phenyl- α -[γ -pyridyl]-äthan $C_{13}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 4-Benzyl-pyridin mit Formalddehyd-Lösung auf dem Wasserbad (TSCHITSCHIBABIN, J. pr. [2] 69, 315, 317). — Prismen (aus verd. Alkohol), Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 89–90°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Benzoyl-pyridin. — $2C_{13}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 178°.


4. 6-Oxy-3,4-dimethyl-2-phenyl-pyridin, α -Oxy- α -phenyl- β - γ -lutidin bzw. 6-Oxo-3,4-dimethyl-2-phenyl-1,6-dihydro-pyridin, 3,4-Dimethyl-2-phenyl-pyridon-(6) $C_{13}H_{13}ON$, Formel I bzw. II. B. Beim Kochen von β - γ -Dimethyl- γ -benzoyl-crotonsäure mit Ammoniumacetat und Eisessig (Bossi, G. 29 I, 11). — Krystalle (aus Benzol). F: 166°.


5. 2,6-Dimethyl-4-[3-oxy-phenyl]-pyridin, α, α' -Dimethyl- γ -[3-oxy-phenyl]-pyridin $C_{13}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotieren von 2,6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin in Schwefelsäure und Kochen der Diazoniumsalz-Lösung (LEPETIT, G. 17, 472). — Nadeln. F: 191°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther; löslich in Alkalien und Säuren. — $C_{13}H_{13}ON + HCl + 2H_2O$. Prismen. — $2C_{13}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 200° (Zers.).

6. 9-Oxy-1,2,3,4-tetrahydro-acridin bzw. 9-Oxo-1,2,3,4,9,10-hexahydro-acridin, 1,2,3,4-Tetrahydro-acridon $C_{13}H_{13}ON$, Formel III bzw. IV. B. Man erhitzt gleiche Mengen Anthranilsäure und Cyclohexanon einige Zeit auf 120° und steigert die Temperatur dann langsam auf 220° (TIEDTKE, B. 42, 624). — Nadeln (aus Alkohol oder Anilin). F: 358°. Läßt sich unter Luftanschluß bei 280° sublimieren. Sehr leicht löslich in siedendem Anilin, kaum löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln; löslich in kalter verdünnter Schwefelsäure. — Liefert beim Erhitzen im Luftstrom auf 280° Acridon. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Acridin.

7. 2-Oxy-3,4-[β -methyl-trimethylen]-chinolin bzw. 2-Oxo-3,4-[β -methyl-trimethylen]-1,2-dihydro-chinolin $C_{13}H_{13}ON$, Formel V bzw. VI, 3,4-[β -Methyl-trimethylen]-carbostyryl. B. Durch mehrtägige Einw. von konz. Schwefelsäure auf 4-Anilino-1-methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)-anilid (Bd. XII, S. 520) bei Zimmertemperatur (DIECKMANN, A. 317, 92). — Krystallinische Masse (aus verd. Alkohol). F: 253°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther. — Hydrochlorid. Nadelchen. Zersetzt sich an der Luft.


4. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{15}ON$.

1. *2-β-Oxy-β-p-tolyl-äthyl-pyridin, α-Oxy-α-p-tolyl-β-[α-pyridyl]-äthan, p-Tolyl-α-picolyl-carbinol*,  $\cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$
p-Tolyl-α-picolyl-alkin $C_{14}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.
B. In sehr geringer Menge durch 12-stdg. Erhitzen von 5 g α-Picolin mit 6 g p-Toluyaldehyd im Rohr auf 140° (DIERIG, B. 35, 2777). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°. Löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Wasser. — $C_{14}H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 131°. Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_{14}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Krystalle. Sintert bei 140° und schmilzt bei ca. 150°. Löslich in Alkohol und Wasser, schwer in Äther.


2. *4-Methyl-2-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridin, α-Oxy-α-phenyl-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan*,  $\cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$
 $C_{14}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

α-Oxy-α-[4-nitro-phenyl]-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan $C_{14}H_{14}O_2N_2 = NC_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Durch 10-stdg. Erhitzen von 5 g 2,4-Dimethylpyridin mit 6 g p-Nitro-benzaldehyd und 6 g Wasser im Rohr auf 130–135° (KNICK, B. 35, 2790). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 168–169°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff und Benzol, kaum in Wasser. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Krystalle. F: 242°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Pikrat $C_{14}H_{14}O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3 + H_2O$. Goldglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig unterhalb 100°, wasserfrei bei 171°.

α-Benzoyloxy-α-[4-nitro-phenyl]-β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan $C_{21}H_{18}O_4N_2 = NC_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Benzoesäureanhydrid in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (KN., B. 35, 2791). — Schuppen (aus Alkohol). F: 214° (Zers.). Leicht löslich in Chloroform. — $2C_{21}H_{18}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 219°.

3. *2-Methyl-6-[4-oxy-β-phenäthyl]-pyridin, α-[4-Oxy-phenyl]-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, 4'-Oxy-6-methyl-dihydro-α-stilbazol* $C_{14}H_{15}ON$, s.  $\cdot CH_3$
nebenstehende Formel.

α-[4-Methoxy-phenyl]-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthan, 4'-Methoxy-6-methyl-dihydro-α-stilbazol $C_{14}H_{17}ON = NC_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 4'-Methoxy-6-methyl-α-stilbazol mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150–160° (PHOSKE, B. 42, 1455). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90–91°. — Hydrochlorid. Gelbe Flocken (aus Wasser). F: 278–279°.

4. *2-Methyl-6-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-pyridin, α-Oxy-α-phenyl-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthan* $C_{14}H_{15}ON$, s.  $\cdot CH_3$
nebenstehende Formel.

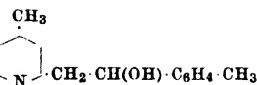
α-Oxy-α-[3-nitro-phenyl]-β-[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthan $C_{14}H_{14}O_2N_2 = NC_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_3 \cdot NO_2$. B. Durch 5-stdg. Erhitzen von 10 g 2,6-Dimethylpyridin mit 14 g m-Nitro-benzaldehyd und 10 g Wasser im Rohr auf 165–170° (WERNER, B. 36, 1686). — Nadelchen mit 1 H₂O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 82–83°, wasserfrei bei 96°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 205°. Sehr leicht löslich. — $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 199°. — $2C_{14}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 208° (Zers.). — Pikrat $C_{14}H_{14}O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 139–140°.

5. *2-β-Oxy-propyl-6-phenyl-pyridin, β-[6-Phenyl-pyridyl-(2)]-isopropylalkohol* $C_{14}H_{15}ON$, s.  $\cdot CH_3$
nebenstehende Formel.

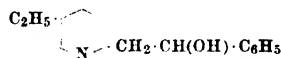
2-[γ,γ,γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-6-phenyl-pyridin $C_{14}H_{12}ONCl_3 = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. B. Durch 12–15-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen 2-Methyl-6-phenyl-pyridin und Chloral auf dem Wasserbad (OLLENDORFF, B. 35, 2785). — Tafeln mit 1½ H₂O (aus Benzol + Ligroin). Triklin (SACHS). F: 65°. Hygroskopisch. Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge β-[6-Phenyl-pyridyl-(2)]-acrylsäure. — $C_{14}H_{12}ONCl_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 201°.

5. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{17}ON$.

1. **4-Methyl-2-[β -oxy- β -p-tolyl-äthyl]-pyridin, α -Oxy- α -p-tolyl- β -[4-methyl-pyridyl-(2)]-äthan** $C_{15}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Methyl-2-[4-methyl-styryl]-pyridin beim Erhitzen von 2,4-Dimethylpyridin mit p-Toluylaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 180—190° (LANGER, *B.* **38**, 3708). — F: 64°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{17}ON + HCl + HgCl_2$. Gelbes Pulver. F: 197°. — $2C_{15}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes, krystallines Pulver. F: 181°.



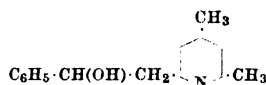
2. **5-Äthyl-2-[β -oxy- β -phenyl-äthyl]-pyridin, α -Oxy- α -phenyl- β -[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthan** $C_{15}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen der berechneten Mengen Benzaldehyd und 2-Methyl-5-äthyl-pyridin mit Wasser im Rohr auf 150° (CASTNER, *B.* **34**, 1900). — Tafeln (aus Wasser). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther und heißem Wasser. — $C_{15}H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 111°. Leicht löslich in Alkohol und sehr verd. Salzsäure. — $2C_{15}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Krystalle.



α -Oxy- α -[2-nitro-phenyl]- β -[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthan $C_{15}H_{16}O_3N_2 = NC_6H_3(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch 8—9-stdg. Erhitzen der berechneten Mengen o-Nitro-benzaldehyd und 2-Methyl-5-äthyl-pyridin mit etwas Wasser im Rohr auf 150° (CASTNER, *B.* **34**, 1897). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Wasser; löslich in verd. Salzsäure mit gelber Farbe. — Liefert beim Reduzieren mit Zinn oder Eisen und warmer Salzsäure α -Oxy- α -[2-amino-phenyl]- β -[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthan, beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol α -Oxy- α -[2-amino-phenyl]- β -[5-äthyl-piperidyl-(2)]-äthan. — $C_{15}H_{16}O_3N_2 + HCl + AuCl_3$. Grüner krystallinischer Niederschlag. F: 138°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heißem Wasser. — $2C_{15}H_{16}O_3N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Farblose Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heißem Wasser. Wird an der Luft nach einiger Zeit gelb. — $2C_{15}H_{16}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 161°. Leicht löslich in Alkohol und verd. Salzsäure.

α -Oxy- α -[4-nitro-phenyl]- β -[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthan $C_{15}H_{16}O_3N_2 = NC_6H_3(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 8 g 2-Methyl-5-äthyl-pyridin, 10 g p-Nitro-benzaldehyd und 10 g Wasser im Rohr auf 150° (BACH, *B.* **34**, 2231). — Blättchen (aus Alkohol). F: 147°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und heißem Alkohol, ziemlich schwer in Äther, unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{15}H_{16}O_3N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 103°. Löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{16}O_3N_2 + HCl + HgCl_2$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). Sintert bei 166° unter Schwärzung, schmilzt bei 175—180° (Zers.). — $2C_{15}H_{16}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlich. F: 141°. Schwer löslich. — Pikrat $C_{15}H_{16}O_3N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Äther + Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Alkohol.

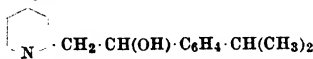
3. **2,4-Dimethyl-6-[β -oxy- β -phenyl-äthyl]-pyridin, α -Oxy- α -phenyl- β -[4,6-dimethyl-pyridyl-(2)]-äthan** $C_{15}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei 6-stdg. Erhitzen von 2,4,6-Trimethyl-pyridin mit



Benzaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 137—140° (DUBKE, *B.* **27**, 79, 84). — Grünlichgelber, fluoreszierender Sirup. Destilliert auch im Vakuum nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{15}H_{17}ON + HCl + 0.5H_2O$. Krystalle. F: 209—211°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{17}ON + HBr$. Krystalle (aus Wasser). F: 187—188°. — $C_{15}H_{17}ON + HCl + AuCl_3 + 0.5H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 138—140°. — $C_{15}H_{17}ON + HCl + HgCl_2 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 99—101°. — $2C_{15}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 125° bis 130°. — Pikrat $C_{15}H_{17}ON + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 124—125°.

6. **α -Oxy- α -[4-isopropyl-phenyl]- β -[α -pyridyl]-äthan, [4-Isopropyl-phenyl]- α -picolyl-carbinol, [4-Isopropyl-phenyl]- α -picolyl-alkin** $C_{16}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 12-stdg.

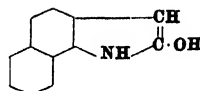
Erhitzen von 10 g α -Picolin mit 15 g Cuminol und 4 g Wasser im Rohr auf 140° (BACKE, *B.* **34**, 1893). — Blättchen (aus Alkohol). F: 80°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{16}H_{19}ON + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Rotgelbe Krystalle. F: 107—108°. — $2C_{16}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Flocken. F: 201°. — Pikrat $C_{16}H_{19}ON + C_6H_3O_7N_3$. Grüngelbes Krystallpulver. F: 135°.



9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$.

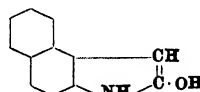
1. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_9ON$.

1. **2-Oxy-6.7-benzo-indol** (α , α -Naphthoxindol¹⁴) $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-6.7-benzo-dihydro-indol, Syst. No. 3186.



Schwefligsäure - mono - [6.7 - benzo - indolyl - (2) - ester] $C_{12}H_9O_3NS$ = $C_{10}H_7\langle\begin{smallmatrix} CH \\ NH \end{smallmatrix}\rangle C \cdot O \cdot SO_3H$. Diese Formulierung wurde eine Zeitlang (vgl. HINSBERG, B. 41, 1368) für 6.7-Benzo-indol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) angenommen.

2. **2-Oxy-4.5-benzo-indol** (α , β -Naphthoxindol¹⁴) $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-4.5-benzo-dihydro-indol, Syst. No. 3186.



Schwefligsäure - mono - [4.5 - benzo - indolyl - (2) - ester] $C_{12}H_9O_3NS$ = $C_{10}H_7\langle\begin{smallmatrix} CH \\ NH \end{smallmatrix}\rangle C \cdot O \cdot SO_3H$. Diese Formel wurde eine Zeitlang (vgl. HINSBERG, B. 41, 1368) für 4.5-Benzo-indol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) angenommen.

3. **3-Oxy-carbazol** $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen einer Lösung von 3-Diazo-carbazol (RUFF, STEIN, B. 34, 1683). — Farblose Nadeln (aus Xylol im Dunkeln umkrystallisiert). Wird am Licht rasch blau. F: 260—261° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Essigester, löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Wasser. — Die Alkalisalze oxydieren sich an der Luft unter Braunfärbung; sie reduzieren belichtetes Silberchlorid.



3-Methoxy-carbazol $C_{13}H_{11}ON$ = $HNC_{12}H_9 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Destillieren von 6-Methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-carbazol über Bleioxyd (BORSCHKE, A. 359, 79). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 138—139°. — Pikrat. F: 143°.

9-Acetyl-3-acetoxy-carbazol $C_{16}H_{13}O_3N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot NC_{12}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Acetylieren von 3-Oxy-carbazol (RUFF, STEIN, B. 34, 1683). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113° bis 114°.

2. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{11}ON$.

1. **2-[2-Oxy-styryl]-pyridin**, α -[2-Oxy-phenyl]- β -[α -pyridyl]-äthylen, **2'-Oxy- α -stilbazol** $C_{13}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei 8-stdg. Erhitzen von 10 g α -Picolin mit 13 g Salicylaldehyd und 7 g Wasser im Rohr auf 140° (BUTTER, B. 23, 2697). — Krystalle (aus Wasser). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; leicht löslich in verd. Säuren, löslich in Natronlauge. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-[2-Oxy- β -phenäthyl]-piperidin (S. 68). Beim Behandeln mit 1 Mol Brom in verd. Salzsäure entsteht 2'-Oxy- α -stilbazol-dibromid (S. 124). — $C_{13}H_{11}ON + HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: 167—170°. — $2C_{13}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 187—188° (Zers.).



2'-Äthoxy- α -stilbazol $C_{15}H_{13}ON$ = $NC_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 2'-Oxy- α -stilbazol und Äthyljodid in Natronlauge auf dem Wasserbad (BUTTER, B. 23, 2698). — Gelbes Öl. — $2C_{15}H_{13}ON + 2HCl + HgCl_2$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 91—92°. — $2C_{15}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbes Krystallpulver. F: 181—183°.



2'-Äthoxy- α -stilbazol-hydroxyäthylat, 1-Äthyl-2-[2-äthoxy-styryl]-pyridinium-hydroxyd $C_{17}H_{19}O_2N$ = $(HO)(C_6H_5)NC_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. — Jodid $C_{17}H_{19}ON \cdot I$. B. Beim Erwärmen von 1 Mol 2'-Oxy- α -stilbazol mit 2 Mol Äthyljodid und Natronlauge auf dem Wasserbad (B., B. 23, 2699). Goldgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 217,5°.

2. **2-[4-Oxy-styryl]-pyridin**, α -[4-Oxy-phenyl]- β -[α -pyridyl]-äthylen, **4'-Oxy- α -stilbazol** $C_{13}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.





4'-Methoxy- α -stilbazol $C_{14}H_{13}ON$ = $NC_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Entsteht in geringer Menge durch 36-stdg. Erhitzen von 10 g α -Picolin mit 14 g Anisaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 180—190° (BIALON, B. 35, 2788; vgl. a. SCHUFFAN, B. 23, 2719). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 75°; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln,

unlöslich in Wasser (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4'-Methoxy- α -stilbazolin (S. 68) (B.). Wird durch Kalilauge leicht zersetzt (B.). — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 200—201°; sehr leicht löslich in Wasser (B.). — $C_{14}H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Flocken. F: 178° (B.). Löslich in verd. Salzsäure. — $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 230° (B.).

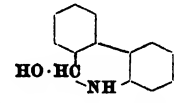
3. β (oder α) - Oxy - α - phenyl - β - [α - pyridyl] - äthylen $C_{13}H_{11}ON$, I.  C(OH):CH·C₆H₅ II.  ·CH:C(OH)·C₆H₅
Formel I oder II, ist desmotrop mit β (oder α)-Oxo- α -phenyl- β -[α -pyridyl]-äthan, Syst. No. 3186.

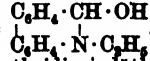
β (oder α)-Benzoxyloxy- α -phenyl- β -[α -pyridyl]-äthylen $C_{20}H_{15}O_2N = NC_6H_4 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5):CH \cdot C_6H_5$ oder $NC_6H_4 \cdot CH:C(O \cdot CO \cdot C_6H_5):C_6H_5$. B. Aus Desoxybenzazoin (Syst. No. 3186) und Benzoylchlorid in Natronlauge (LADENBURG, KROENER, B. 36, 124). — Prismen (aus Äther und Alkohol). F: 90—91°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 128—129°. — Pikrat. Tafeln (aus Alkohol). F: 175—176° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Wasser.

4. 4-[2-Oxy-styryl]-pyridin, α -[2-Oxy-phenyl]- β -[γ -pyridyl]-äthylen, 2'-Oxy- γ -stilbazol $C_{13}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen γ -Picolin und Salicylaldehyd mit Wasser im Rohr auf 150° (BRAMSCH, B. 42, 1196). — Feste Masse. Kp_{50-60} : 200—210°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. 


5. 4-[4-Oxy-styryl]-pyridin, α -[4-Oxy-phenyl]- β -[γ -pyridyl]-äthylen, 4'-Oxy- γ -stilbazol $C_{13}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. 
4'-Methoxy- γ -stilbazol $C_{14}H_{13}ON = NC_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch 3-tägiges Erhitzen von γ -Picolin mit Anisaldehyd, Chlorwasserstoff und Zinkchlorid im Rohr auf 160—170° (PROSKE, B. 42, 1452). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99—100°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 178—179°. — Nitrat. Flocken (aus Wasser). F: 148—149°. — $C_{14}H_{13}ON + HCl + HgCl_2$. Hellgelbe Flocken (aus Wasser). F: 186° bis 187°. — $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellbraune Nadeln. F: 201—203°.

6. 9-Oxy-9.10-dihydro-phenanthridin $C_{13}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

10-Methyl-9-oxy-9.10-dihydro-phenanthridin $C_{14}H_{13}ON = C_6H_4 \cdot CH \cdot OH$  · $C_6H_4 \cdot N \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. TINKLER, Soc. 89, 859. — B. Beim Behandeln von Phenanthridin-jodmethylat mit Natronlauge (PIOTET, ANKERSMIT, A. 266, 149; vgl. PIOTET, PATRY, B. 35, 2535). — Nadeln. F: 109° (Pl., A.). Löslich in Alkohol mit violetter, in Äther mit blauer Fluorescenz, unlöslich in Wasser (Pl., A.). — Gibt beim Kochen mit Kaliumferriocyanid und Natronlauge N-Methyl-phenanthridon (Pl., Pa., B. 26, 1966), beim Erhitzen der alkal. Lösung im Wasserdampf-Strom außerdem 10-Methyl-9.10-dihydro-phenanthridin (Pl., Pa., B. 35, 2535).

10-Äthyl-9-oxy-9.10-dihydro-phenanthridin $C_{15}H_{15}ON = C_6H_4 \cdot CH \cdot OH$  · $C_6H_4 \cdot N \cdot C_2H_5$. Konstitution analog der vorangehenden Verbindung. — B. Aus Phenanthridin-jodäthylat beim Behandeln mit Natronlauge (PIOTET, PATRY, B. 26, 1967). — Krystallinisches Pulver (aus verd. Alkohol). F: 95°. — Oxydiert sich langsam an der Luft. Liefert mit alkal. Kaliumferriocyanid-Lösung N-Äthyl-phenanthridon.

3. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{13}ON$.

1. 2-Methyl-6-[2-oxy-styryl]-pyridin, α -[2-Oxy-phenyl]- β -[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 2'-Oxy-6-methyl- α -stilbazol $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. 
B. Bei 8-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von 2.6-Dimethyl-pyridin und Salicylaldehyd mit wenig Zinkchlorid auf 180—190° (BRAMSCH, B. 42, 1196). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°. — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht unterhalb 300°. — $C_{14}H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Braunes Pulver. F: 177—178°. Sehr zersetzlich. — $C_{14}H_{13}ON + HCl + HgCl_2$. Hellgelbe Flocken (aus Wasser). F: 155°. — $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver (aus alkoh. Salzsäure). Schmilzt nicht unterhalb 300°.

2. **2-Methyl-6-[4-oxy-styryl]-pyridin, α -[4-Oxy-phenyl]- β -[6-methyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 4'-Oxy-6-methyl- α -stilbazol** $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot \text{N} \cdot CH_3$

4'-Methoxy-6-methyl- α -stilbazol $C_{15}H_{15}ON = NC_6H_4(CH_3) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Bei 16-stdg. Erhitzen von 2,6-Dimethyl-pyridin, Anisaldehyd und wenig Zinkchlorid im Rohr auf 160—170° (PROSKE, B. 42, 1453). — Blättchen (aus Benzol und Amylalkohol). F: 181—182°. Fast unlöslich in Alkohol und Methanol, leicht löslich in Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° 4'-Methoxy-6-methyl-dihydro- α -stilbazol. — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215° (Zers.). — Hydrojodid. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217°. — Sulfat. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210°. — $C_{15}H_{15}ON + HNO_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 130—131°. — $C_{15}H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Verliert im Vakuum über konz. Schwefelsäure 1 Mol Chlorwasserstoff. — $C_{15}H_{15}ON + HCl + HgCl_2$. Gelbe Flocken (aus Wasser). F: 209—210°. — $2C_{15}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 204°. — Pikrat $C_{15}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Hellgelbe Flocken. F: 175—176°.

3. **2-[1-Oxy-hydrindyl-(2)]-pyridin, 1-Oxy-2- α -pyridyl-hydrinden**, „Pyrophthalol“ $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch 5-stdg. Erhitzen von α -Pyrophthalon mit Zinkstaub und Eisessig (v. HUBER, B. 36, 1655, 1659; vgl. EIBNER, HOFMANN, B. 37, 3023). — Nicht rein erhalten. Dunkelgelbes Öl. Kp_{10} : 140—160°; leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (v. H.). — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Nadelchen. F: 72°; schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (v. H.). — Nitrat. Nadeln. F: 135°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (v. H.). — $C_{14}H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 146—147°; löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (v. H.). — $C_{14}H_{13}ON + HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: 172°; löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (v. H.). — $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Nadeln. F: 188° (Zers.); schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (v. H.). — Pikrat $C_{14}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 134°; löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (v. H.).

2-[1-Benzoyloxy-hydrindyl-(2)]-pyridin, 1-Benzoyloxy-2- α -pyridyl-hydrinden $C_{21}H_{17}O_2N = NC_6H_4 \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Pyrophthalol und Benzoylchlorid in Chloroform + Natronlauge (v. H., B. 36, 1656). — Nadeln (aus Äther). F: 36—37°.

2-[1-Oxy-hydrindyl-(2)]-pyridin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-[1-oxo-hydrindyl-(2)]-pyridiniumhydroxyd $C_{15}H_{17}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot C_6H_5 \cdot OH$. — Jodid $C_{15}H_{15}ON \cdot I$. B. Aus Pyrophthalol und Methyljodid (v. H., B. 36, 1656). Dunkelrote Nadelchen. F: 130°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol. Zersetzt sich rasch an der Luft.

4. **4-[1-Oxy-hydrindyl-(2)]-pyridin(?), 1-Oxy-2- γ -pyridyl-hydrinden(?)** $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. Konstitution nach EIBNER, Priv.-Mitt. — B. Durch Reduktion von γ -Pyrophthalon (Syst. No. 3225) mit Zinkstaub und Eisessig (DÜRING, B. 38, 163). — Hellgelbe Flocken. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Verharzt an der Luft. — $C_{14}H_{13}ON + HCl$. Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 210°. Die salzsaure Lösung fluoresciert blau. — $C_{14}H_{13}ON + HBr$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 230°. — Nitrat. Gelbe Krystalle. F: 160—165°. — $C_{14}H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. Färbt sich bei 110° dunkel und zersetzt sich bei 165—167° völlig. — $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 185° (Zers.).


5. **9-Oxy-9-methyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{14}H_{13}ON =$
 $C_6H_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH}) \cdot \text{N} \cdot C_6H_4$.


Bis-[9.10-dimethyl-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-äther $C_{30}H_{25}ON_2 =$
 $[CH_3 \cdot N \cdot \text{C}(\text{C}_6H_4) \cdot C(\text{CH}_3)_2]_2O$. Eine Verbindung $C_{30}H_{25}ON_2$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 9-Methyl-acridin-hydroxymethylat, Bd. XX, S. 471 [N.B. Dort irrtümlich auf Grund eines Druckfehlers im Original als Verbindung $C_{30}H_{25}ON_4$ aufgeführt].

4. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{15}ON$.

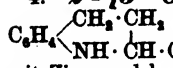
1. **5-Äthyl-2-[4-oxy-styryl]-pyridin, α -[4-Oxy-phenyl]- β -[5-äthyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 4'-Oxy-5-äthyl- α -stilbazol** $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. $C_2H_5 \cdot \text{N} \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$

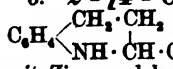
4'-Methoxy-5-äthyl- α -stilbazol $C_{16}H_{17}ON = NC_6H_5(C_2H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen von 10 g 2-Methyl-5-äthyl-pyridin mit 12 g Anisaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 180° (BIALON, *B.* 35, 2789). — $C_{16}H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). *F:* 137°. — $2C_{16}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* 201°.

2. 2,4-Dimethyl-6-[2-oxy-styryl]-pyridin, α -[2-Oxy-phenyl]- β -[4,6-dimethyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 2'-Oxy-4,6-dimethyl- α -stilbazol $C_{15}H_{15}ON$, *s.* nebenstehende Formel. *B.* Durch 10-stdg. Erhitzen äqui. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot$  molekularer Mengen 2,4,6-Trimethyl-pyridin und Salicylaldehyd auf 170° (BRAMSCH, *B.* 42, 1197). — Hellgelbes Öl. Kp_{20-25} : 170—175°. — $C_{15}H_{15}ON + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F:* 260°. — $2C_{15}H_{15}ON + 2HCl + HgCl_2$. Gelbe Flocken (aus Wasser). *F:* 160°. — $2C_{15}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. *F:* 204—205°. Unlöslich.

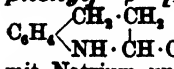
3. 2,4-Dimethyl-6-[4-oxy-styryl]-pyridin, α -[4-Oxy-phenyl]- β -[4,6-dimethyl-pyridyl-(2)]-äthylen, 4'-Oxy-4,6-dimethyl- α -stilbazol $C_{15}H_{15}ON$, *s.* nebenstehende Formel. 

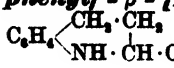
4'-Methoxy-4,6-dimethyl- α -stilbazol $C_{16}H_{17}ON = NC_6H_5(CH_3)_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von 2,4,6-Trimethyl-pyridin mit Anisaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 160—170° (PROSKE, *B.* 42, 1456). — Gelbliches Öl. Kp_{20} : 230—235°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_{16}H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Flocken. *F:* 175—176°. — $C_{16}H_{17}ON + HCl + HgCl_2$. Citronengelbe Flocken (aus Wasser). *F:* 190°. — $2C_{16}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. *F:* 176—177°.

4. 2-[3-Oxy-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{15}ON =$  *B.* Durch mehrtägiges Erwärmen von 2-[3-Oxy-phenyl]-chinolin mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (MURMANN, *M.* 13, 69). — Krystalle (aus Chloroform). *F:* 113—115° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Chloroform, Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht 3-Oxy-benzoesäure. — Gibt mit Eisenchlorid oder verd. Salpetersäure in salzsaurer Lösung eine gelbe bis braunrote Färbung. — $C_{15}H_{15}ON + HCl$. Würfel. *F:* 187° bis 188° (unkorr.).

5. 2-[4-Oxy-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin $C_{15}H_{15}ON =$  *B.* Bei mehrtägigem Erwärmen von 2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin mit Zinn und konz. Salzsäure (WEIDEL, *M.* 8, 134). — Krystallinisch. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, kaum löslich in Wasser; löslich in Kalilauge, schwer löslich in heißer Soda-Lösung. — Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser 4-Oxy-benzoesäure. — Das salzsaure Salz gibt mit Ferrichlorid eine blutrote Färbung, mit Salpetersäure eine rotviolette Färbung, die allmählich in Braunrot übergeht. — $C_{15}H_{15}ON + HCl$. Prismen. Schwer löslich in warmem Wasser.

5. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{19}ON$.

1. 2-[2-Oxy- β -phenäthyl]-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin, α -[2-Oxy-phenyl]- β -[1,2,3,4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthan $C_{17}H_{19}ON =$  *B.* Durch Reduktion von 2-[2-Oxy-styryl]-chinolin mit Natrium und Alkohol (DZIERZGOWSKI, *B.* 27, 1981). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 121°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. — Reduziert saure und alkalische Silber-Lösung. Beim Behandeln mit konz. Salpetersäure entsteht ein roter Farbstoff. — Die salzsaure Lösung gibt mit Ferrichlorid eine gelbe Färbung, die bald in Braun übergeht. — $C_{17}H_{19}ON + HCl$. Blätter und Prismen. *F:* 223—225°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

2. 2-[4-Oxy- β -phenäthyl]-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin, α -[4-Oxy-phenyl]- β -[1,2,3,4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthan $C_{17}H_{19}ON =$  *B.* Durch Reduktion von 2-[4-Oxy-styryl]-chinolin

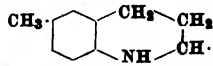
mit Natrium und Alkohol (DZIERZGOWSKI, B. 97, 1982). — Krystalle. F: 115°. — Reduziert saure oder alkalische Silber-Lösung in der Siedehitze. — Das salzsaure Salz gibt mit Ferrichlorid eine olivbraune Färbung, die in Purpurrot übergeht. — $C_{17}H_{19}ON + HCl$. Nadeln. F: 282°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser.

α -[4-Methoxy-phenyl]- β -[1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan, ω -Anisyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin $C_{15}H_{21}ON = HNC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Reduktion von Anisal-chinaldin mit Natrium und Alkohol (BIALON, B. 85, 2787). — Nadeln (aus Alkohol). F: 71°. — $C_{15}H_{21}ON + HCl$. Gelbliche Krystalle. F: 218°. Sehr schwer löslich in Wasser.

N-Benzoylderivat $C_{25}H_{29}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus ω -Anisyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinaldin und Benzoylchlorid in Chloroform + Natronlauge (B., B. 85, 2787). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°.

6. 6-Methyl-2-[4-oxy- β -phenäthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, α -[4-Oxy-phenyl]- β -[6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoly-(2)]-äthan $C_{18}H_{23}ON$, s. nebenstehende Formel. B.

Durch Reduktion von 6-Methyl-2-[4-oxy-styryl]-chinolin mit Natrium und Alkohol (GASDA, B. 38, 3703). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101–102°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Hellgelbe Nadeln. F: 257°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser und heißer Salzsäure. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 271°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwerer in Äther.

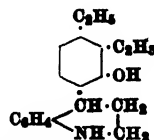


7. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{23}ON$.

1. 2-Phenyl-6-[4-oxy- β -phenäthyl]-piperidin, 4'-Oxy-6-phenyl- α -stilbazolin $C_{19}H_{25}ON = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5$

4'-Methoxy-6-phenyl- α -stilbazolin $C_{20}H_{25}ON = HNC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Reduktion von 4'-Methoxy-6-phenyl- α -stilbazol mit Natrium und Alkohol (OLLENDORFF, B. 38, 2784). — Öl. — $C_{20}H_{25}ON + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 229°.

2. 4-[2-Oxy-3.4-diäthyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Tetrahydroapocinchen $C_{19}H_{25}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Apocinchen (S. 147) durch Kochen mit Zinn und wäbrig-alkoholischer Salzsäure (KOENIGS, J. pr. [2] 61, 21). — Gelbliche Flocken. F: 45–50°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Hydrobromid. Krystalle (aus verd. Alkohol).

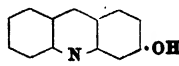


O,N-Diacetylderivat $C_{25}H_{29}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NC_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot (C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Tetrahydroapocinchen mit Acetanhydrid (K., J. pr. [2] 61, 21). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133–135°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

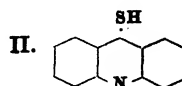
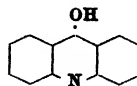
1. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{19}ON$.

1. 3-Oxy-acridin $C_{13}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3-Anilino-acridin mit 20%iger Salzsäure auf 250° (BESTHORN, CURTMANN, B. 24, 2042). — Mikroskopische Nadeln. Schmilzt oberhalb 250°. Liefert mit Säuren und Alkalilauge leicht lösliche Salze.



2. 9-Oxy-acridin, Acridol $C_{13}H_{19}ON$, Formel I, ist desmotrop mit Acridon, Syst. No. 3187.

9-Mercapto-acridin, Thioacridol $C_{13}H_{19}NS$, I. Formel II, ist desmotrop mit Thioacridon, Syst. No. 3187.



9-Methylmercapto-acridin, Thioacridol-methyläther $C_{14}H_{11}NS = NC_{13}H_9 \cdot S \cdot CH_3$. *B.* Aus Thioacridon durch Einw. von Natriumäthylat und Methyljodid in alkoh. Lösung bei 40–45° oder durch Methyljodid allein bei 75–80° (EDINGER, ARNOLD, *J. pr.* [2] 64, 481). — Grüngelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 113–114°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Wird durch siedende alkoholische Salzsäure zu Acridon und Methylmercaptan zersetzt. — Die Salze werden durch Wasser leicht hydrolysiert. Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. *F.*: 198°. — Sulfat. *F.*: 156–157°. Schwer löslich in Schwefelsäure. — Nitrat. *F.*: 117–118°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{14}H_{11}NS + 2HCl + PtCl_4$. Mikrokrystallinisches Pulver. — Pikrat $C_{14}H_{11}NS + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol und Chloroform). *F.*: 205°.

9-Äthylmercapto-acridin, Thioacridol-äthyläther $C_{15}H_{13}NS = NC_{14}H_{11} \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Thioacridon durch Einw. von Natriumäthylat und Äthyljodid oder -bromid in alkoh. Lösung oder durch Erhitzen mit Äthylbromid auf 90–100° (EDINGER, RITSEMA, *J. pr.* [2] 68, 76). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 65°. Verdünnte Säuren spalten in Acridon und Äthylmercaptan. — $2C_{15}H_{13}NS + 2HCl + PtCl_4$. Braune Nadelchen. — Pikrat $C_{15}H_{13}NS + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). *F.*: 182–183°.

9-[2,4-Dinitro-phenylmercapto]-acridin, Thioacridol-[2,4-dinitro-phenyläther] $C_{19}H_{11}O_4N_2S = NC_{18}H_9 \cdot S \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus Thioacridon und 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol in alkoh. Natronlauge (EDINGER, RITSEMA, *J. pr.* [2] 68, 83). — Blaßgelbe Nadeln (aus viel Xylol). Schmilzt bei 290° unter Verkohlung. Löslich in Eisessig. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von 2,4,2',4'-Tetranitro-diphenyldisulfid (?). — $2C_{19}H_{11}O_4N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver. — Pikrat $C_{19}H_{11}O_4N_2S + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. *F.*: 226° (Zers.).

9-[2,4,6-Trinitro-phenylmercapto]-acridin, Thioacridol-pikryläther $C_{21}H_{13}O_6N_3S = NC_{20}H_{11} \cdot S \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Aus Thioacridon und Pikrylchlorid in alkoh. Natronlauge (EDINGER, RITSEMA, *J. pr.* [2] 68, 81). — Rote Nadeln (aus Chloroform). *F.*: 233° (Zers.). Löslich in kaltem Eisessig, Xylol, Chloroform; löslich in verd. Salzsäure. — Zersetzt sich beim Kochen in salzsaurer Lösung unter Bildung von Acridon und unlöslichen schwefelhaltigen Produkten.

9-Benzylmercapto-acridin, Thioacridol-benzyläther $C_{20}H_{15}NS = NC_{19}H_{13} \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thioacridon, Natriumäthylat-Lösung und Benzylchlorid bei gelinder Wärme (EDINGER, ARNOLD, *J. pr.* [2] 64, 478). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 109°. Leicht löslich in organischen Mitteln. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Acridon und Benzylmercaptan. Die Salze werden leicht durch Wasser hydrolysiert. — Hydrochlorid. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 140–141°. — Sulfat. Gelbbraune Krystalle. *F.*: 179–180° (Zers.). — Nitrat. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 106–107°. — $2C_{20}H_{15}NS + 2HCl + PtCl_4$. Braun-gelber Niederschlag. — Pikrat $C_{20}H_{15}NS + C_6H_5O_7N_3$. Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 189–190°.

9-[2-Nitro-benzylmercapto]-acridin, Thioacridol-[2-nitro-benzyläther] $C_{20}H_{15}O_2N_2S = NC_{19}H_{13} \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Thioacridon, 2-Nitro-benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung (EDINGER, RITSEMA, *J. pr.* [2] 68, 78). — Hellgelbe Blättchen. *F.*: 129–130°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Ligroin. — $2C_{20}H_{15}O_2N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — Pikrat $C_{20}H_{15}O_2N_2S + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Pyramiden. *F.*: 190–191°.

9-[4-Nitro-benzylmercapto]-acridin, Thioacridol-[4-nitro-benzyläther] $C_{20}H_{15}O_2N_2S = NC_{19}H_{13} \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von Thioacridon mit 4-Nitro-benzylchlorid im Wasserbad (EDINGER, RITSEMA, *J. pr.* [2] 68, 80). — Gelbe Stäbchen (aus Aceton). *F.*: 162°. Unlöslich in Ligroin, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Wird von Säuren zersetzt. — $2C_{20}H_{15}O_2N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Braunes Pulver. — Pikrat $C_{20}H_{15}O_2N_2S + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle. *F.*: 204°.

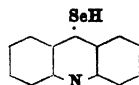
9-Benzoylmercapto-acridin, [Thioacridyl-(9)]-benzoat $C_{26}H_{17}ONS = NC_{13}H_9 \cdot S \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Thioacridon und Benzoylchlorid in 10%iger Natronlauge (EDINGER, ARNOLD, *J. pr.* [2] 64, 477). — Gelbgrüne Blättchen (aus Alkohol + Chloroform). *F.*: 209°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in Thioacridon und Benzoesäure gespalten. — Pikrat $C_{26}H_{17}ONS + C_6H_5O_7N_3$. Grüngelbe Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). *F.*: 190°.

Di-[acridyl-(9)]-sulfid $C_{26}H_{17}N_2S = (NC_{13}H_9)_2S$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (EDINGER, RITSEMA, *J. pr.* [2] 68, 86). — *B.* Entsteht in geringer Menge neben 9-Brom-acridin aus Thioacridon und Brom in Gegenwart von rotem Phosphor (E., R., *J. pr.* [2] 68, 85; vgl. E., ARNOLD, *J. pr.* [2] 64, 473). Bei Einw. von Phosphor-pentachlorid auf Thioacridon, neben 9-Chlor-acridin (E., R.). Aus Thioacridon und 9-Chlor-acridin in Kaliumäthylat-Lösung (E., R.). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). *F.*: 267°;

löslich in Chloroform, Benzol und Xylol, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton; leicht löslich in Säuren (E., R.). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure Acridon und Thioacridon (E., R.).

9-Selen-acridin, Selenoacridol $C_{13}H_9NSe$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Selenoacridon, Syst. No. 3187.

9-Methylselen-acridin, Selenoacridol-methyläther $C_{14}H_{11}NSe = NC_{13}H_9 \cdot Se \cdot CH_3$. B. Durch Erwärmen von Selenoacridon mit Methyljodid im Rohr auf 100° oder mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (EDINGER, RITSEMA, J. pr. [2] 68, 93). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108° . Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Zersetzt sich bei Behandlung mit Säuren. — $2C_{14}H_{11}NSe + 2HCl + PtCl_4$. Roter Niederschlag. — Pikrat $C_{14}H_{11}NSe + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 176° .

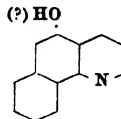


9-[2,4-Dinitro-phenylselen]-acridin, Selenoacridol-[2,4-dinitro-phenyläther] $C_{19}H_{11}O_4N_3Se = NC_{13}H_9 \cdot Se \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. B. Aus Selenoacridon und 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (EDINGER, RITSEMA, J. pr. [2] 68, 96). — Blaßgelbe Säulen (aus Xylol). F: 273° . Unlöslich in verd. Säuren. Zersetzt sich beim Erhitzen mit starken Säuren und mit Eisessig. — $2C_{19}H_{11}O_4N_3Se + 2HCl + PtCl_4$. Braunes Pulver. — Pikrat $C_{19}H_{11}O_4N_3Se + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 218° (Zers.).

9-[2,4,6-Trinitro-phenylselen]-acridin, Selenoacridol-pikryläther $C_{19}H_9O_6N_4Se = NC_{13}H_9 \cdot Se \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. B. Aus Selenoacridon und Pikrylchlorid in alkoh. Natronlauge (EDINGER, RITSEMA, J. pr. [2] 68, 95). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). Verkohlt bei 198° . Löslich in Eisessig, Xylol und Benzol, fast unlöslich in Aceton, Alkohol, Äther und Ligroin; schwer löslich in verd. Salzsäure. Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Säuren. — Pikrat $C_{19}H_9O_6N_4Se + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Oktaeder. F: 166° (Zers.).

9-Benzylselen-acridin, Selenoacridol-benzyläther $C_{20}H_{15}NSe = NC_{13}H_9 \cdot Se \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Selenoacridon und Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (EDINGER, RITSEMA, J. pr. [2] 68, 91). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110° . Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Bildet mit verd. Säuren Salze, die durch Wasser hydrolysiert werden. — Wird durch Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure oder mit Alkalien in Acridon und Benzylselenhydrat gespalten, das sich sofort zu Dibenzyldiselenid oxydiert. — $2C_{20}H_{15}NSe + 2HCl + PtCl_4$. Brauner Niederschlag. — Pikrat $C_{20}H_{15}NSe + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 179° .

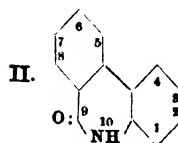
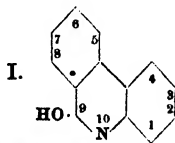
3. 5(?) -Oxy-7,8-benzo-chinolin. „3(?) -Oxy-1-naphthochinolin“ $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Alkalischmelze von 7,8-Benzochinolin-sulfonsäure-(5?) (Syst. No. 3378) (CLAUS, IMHOFF, J. pr. [2] 57, 82). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt gegen 270° unter Zersetzung. — $C_{13}H_9ON + HCl$. Orange gelbe Nadelchen.



4. 9-Oxy-phenanthridin bzw. 9-Oxo-

9,10-dihydro-phenanthridin, Phenanthridon

$C_{13}H_9ON$, Formel I bzw. II. B. In geringer Ausbeute bei der Destillation von Benzanilid über Bimsstein bei Rotglut (PIOTET, GONSET, C. 1897 I, 414). Man versetzt eine alkal. Lösung von Diphenamidsäure (Bd. IX, S. 923) mit Natriumhypobromit-Lösung, erwärmt kurze Zeit auf $70-80^\circ$, fügt überschüssiges Natriumdisulfit zu und fällt mit verd. Schwefelsäure (GRAEBE, WANDER, A. 276, 248). Entsteht ferner beim Erhitzen von o-Diphenyl-carbamidsäure-äthylester (Bd. XII, S. 1318) mit Zinkchlorid (PL., HUBERT, B. 29, 1188). Beim Erhitzen von Fluorennoxim mit Zinkchlorid (PL., Ch. Z. 18, 1822; KERP, B. 29, 230; PL., Go.). Bei der Kalischmelze von 4-Amino-fluorenon (GR., SOHESTAKOW, A. 284, 312). Beim Kochen von Phenanthridin (Bd. XX, S. 466) mit Chlorkalk-Lösung unter Zusatz von Kobaltnitrat (PL., PATRY, B. 26, 1964). — Krystalle (aus Alkohol). Sublimiert in Nadeln. F: 293° (korr.); sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Äther; unlöslich in wäßriger, löslich in alkoholischer Kalilauge (GR., W.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Phenanthridin (GR., W.). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 190° 9-Chlor-phenanthridin (GR., W.). Wird durch Kochen mit Alkalilösungen nicht verändert (GR., W.). Durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Erhitzen der gepulverten Schmelze mit Methyljodid auf $150-180^\circ$ entsteht 10-Methylphenanthridon (Syst. No. 3187) (GR., W.).

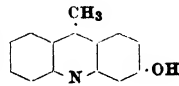


2. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{11}ON$.

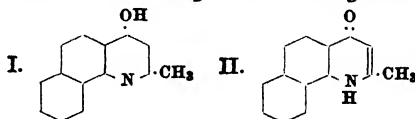
1. **2-Oxy-3-phenyl-indol** $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \diagup C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2-Oxo-3-phenyl-indolin, Syst. No. 3187.

2. **3-Oxy-9-methyl-acridin** $C_{14}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

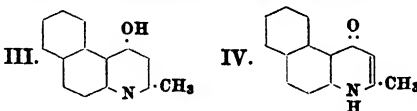
B. Bei 4-stdg. Erhitzen von 3-Anilino-9-methyl-acridin mit 20%iger Salzsäure auf 250° (BESTHORN, CURTMANN, B. 24, 2045). — Rote Nadeln. Schmilzt oberhalb 250°. — $C_{14}H_{11}ON + HCl + H_2O$. Gelbe Nadelchen (aus Wasser).



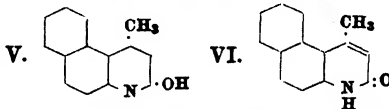
3. **4-Oxy-2-methyl-7.8-benzo-chinolin, 4-Oxy-7.8-benzo-chinaldin** („ γ -Oxy- α -naphthochinaldin“) bzw. **4-Oxo-2-methyl-1.4-dihydro-7.8-benzo-chinolin, 4-Oxo-1.4-dihydro-7.8-benzo-chinaldin** $C_{14}H_{11}ON$, Formel I bzw. II. B. Aus β -[α -Naphthylimino]-buttersäure-äthylester (Bd. XII, S. 1249) durch Kochen mit konz. Salzsäure (KNORR, B. 17, 545) oder durch Erhitzen auf 240° (CONRAD, LIMPACH, B. 21, 531; D. R. P. 42276; *Frdl.* 1, 204). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°; schwer löslich in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol (C., L.). — $2C_{14}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (C., L.).



4. **4-Oxy-2-methyl-5.6-benzo-chinolin, 4-Oxy-5.6-benzo-chinaldin** („ γ -Oxy- β -naphthochinaldin“) bzw. **4-Oxo-2-methyl-1.4-dihydro-5.6-benzo-chinolin, 4-Oxo-1.4-dihydro-5.6-benzo-chinaldin** $C_{14}H_{11}ON$, Formel III bzw. IV. B. Beim Erhitzen von β -[β -Naphthylimino]-buttersäureäthylester (Bd. XII, S. 1302) auf 240° (CONRAD, LIMPACH, B. 21, 532; D. R. P. 42276; *Frdl.* 1, 204). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $2C_{14}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber, äußerst schwer löslicher Niederschlag.



5. **2-Oxy-4-methyl-5.6-benzo-chinolin, 2-Oxy-5.6-benzo-lepidin** („ α -Oxy- γ -methyl- β -naphthochinolin“) bzw. **2-Oxo-4-methyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolin, 2-Oxo-1.2-dihydro-5.6-benzo-lepidin** $C_{14}H_{11}ON$, Formel V bzw. VI, **4-Methyl-5.6-benzo-carbostyryl**. B. Beim Erhitzen von Acetessigsäure- β -naphthylamid oder β -[β -Naphthylimino]-buttersäure- β -naphthylamid (Bd. XII, S. 1302) mit konz. Salzsäure (KNORR, B. 17, 543; vgl. dazu CONRAD, LIMPACH, B. 21, 532). — Nadeln (aus Alkohol). F: 286° (Kn.). Unzersetzt destillierbar (Kn.). Die Salze werden durch Wasser zerlegt (Kn.). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht 4-Methyl-5.6-benzo-chinolin (Kn.).

3. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{13}ON$.

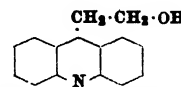
1. **3-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-indol** $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \diagup C \cdot C_6H_4 \cdot OH$.

3-Methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-indol $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} \diagup C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.

B. Beim Erhitzen von 1 Mol [α -Brom-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton und 2 Mol Anilin in alkoh. Lösung auf 120° (HELL, COHEN, B. 37, 870). — Blätter (aus Alkohol), Nadeln (aus Petroläther). F: 123°. Leicht löslich in Äther. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Anissäure und eine bei 228° schmelzende Säure.


2. **9-[β -Oxy-äthyl]-acridin, β -[Acridyl-(9)]-äthylalkohol** $C_{15}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Neben 9-[β - β' -Dioxy-isopropyl]-acridin beim Erhitzen von 9-Methyl-acridin mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad (KÖNIGS, B. 32, 3608).

— Gelbe Flocken. Schmilzt unscharf bei 115–125°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{13}ON + HCl$. Gelbe Nadelchen. F: 240–250° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.



4. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{15}ON$.

1. **3-Oxy-2.4-diphenyl- Δ^4 - oder Δ^3 -pyrrolin** $C_{16}H_{15}ON$ = $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{---} CH \cdot OH \\ \text{---} HC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$
 oder $C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \text{---} C \cdot OH \\ \text{---} H_3C \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ s. bei 3-Amino-2.4-diphenyl-pyrrol, Syst. No. 3400.

2. **3.5-Dimethyl-2-[4-oxy-phenyl]-indol** $C_{16}H_{15}ON$, 
 s. nebenstehende Formel.

3.5-Dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-indol $C_{17}H_{17}ON$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} \text{---} C(CH_3) \\ \text{---} NH \end{array} \text{---} C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 1 Mol [α -Brom-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton und 2 Mol p-Toluidin in Alkohol auf 120° (HELL, COHEN, B. 37, 871). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134° . Leicht löslich in Chloroform und Äther, schwer in Petrol-äther und Alkohol.

3. **3.7-Dimethyl-2-[4-oxy-phenyl]-indol** $C_{16}H_{15}ON$, 
 s. nebenstehende Formel.

3.7-Dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-indol $C_{17}H_{17}ON$ = $CH_3 \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} \text{---} C(CH_3) \\ \text{---} NH \end{array} \text{---} C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 1 Mol [α -Brom-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton und 2 Mol o-Toluidin in alkoh. Lösung auf 120° (HELL, COHEN, B. 37, 870). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127° .

4. **9-[β -Oxy-propyl]-acridin, β -[Acridyl-(9)]-iso-propylalkohol** $C_{16}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

9-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-acridin, [9-Methyl-acridin]-chloral, Chloral-[9-methyl-acridin] $C_{16}H_{15}ONCl_3$ = $NC_{12}H_9 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. B. Beim Erwärmen einer Suspension von 9-Methyl-acridin in Benzol mit Chloral (BERNTSEN, MUEHLERT, B. 20, 1543). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nicht unzersetzt. Schwer löslich; spurenweise löslich in verd. Mineralsäuren. Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit grüngelber Fluorescenz. — Zerfällt beim Erhitzen in 9-Methyl-acridin und Chloral. Bei Einw. von wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man neben 9-Methyl-acridin β -[Acridyl-(9)]-acrylsäure.

5. **9-[β -Oxy-isopropyl]-acridin, β -[Acridyl-(9)]-propyl-alkohol** $C_{16}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 9-Äthyl-acridin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Wasserbad (KONIGS, B. 32, 3609). — Gelbe Krystalle (aus Essigester). F: 183° . Schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Methanol und Chloroform. In verd. Salzsäure mit tiefgelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz löslich. — Chloroaurat. Nadeln (aus verd. Salzsäure). — $2C_{16}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadelchen. Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. Schwer löslich.

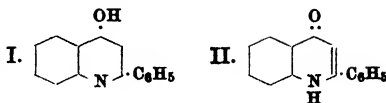
6. **2-[β -Oxy-propyl]-5.6-benzo-chinolin** $C_{16}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

2-[γ,γ,γ -Trichlor- β -oxy-propyl]-5.6-benzo-chinolin $C_{16}H_{15}ONCl_3$ = $NC_{12}H_9 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CCl_3$. B. Bei 5-stdg. Erhitzen von 2-Methyl-5.6-benzo-chinolin mit 1 Mol Chloral auf dem Wasserbad (SEITZ, B. 23, 286). — Rhomben (aus Benzol). F: 185° . Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

11. Monoxy-Verbindungen $C_{15}H_{2n-19}ON$.

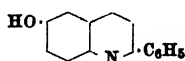
1. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{11}ON$.

1. **4-Oxy-2-phenyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-2-phenyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$, Formel I bzw. II, **2-Phenyl-kynurin**. *B.* Bei raschem Erhitzen von Benzoylessigsäure-äthylester-anil auf 250° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 21, 521; vgl. D. R. P. 42276; *Frdl.* 1, 204). Durch mehrstündiges Erwärmen von Benzoylessigsäure-anilid mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KNORR, *A.* 245, 376). Entsteht als Hauptprodukt beim Kochen von 2-Benzamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, *Ar.* 239, 597). In sehr geringer Menge bei mehrtägigem Erhitzen gleicher Teile Anthranilsäure und Acetophenon auf 120—130° (NIEMENTOWSKI, *B.* 27, 1396). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Benzoylessigsäure-äthylester (N., *B.* 38, 2050). Aus 4-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen des Silbersalzes im Wasserstoffstrom (JUST, *B.* 19, 1464, 1466; vgl. D. R. P. 33497; *Frdl.* 1, 202). Beim Erhitzen von 4-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester mit starker Salzsäure im Rohr auf 150° (J.). — Blättchen oder Prismen (aus Alkohol), Krystalle mit 1 H₂O (aus 50%iger Essigsäure). F: 254° (Co., L., *B.* 21, 522; K., *A.* 245, 377; CA., *Ar.* 239, 599), 253° (J., *B.* 19, 1465). Unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (J., *B.* 19, 1465; Co., L.). Löslich in Natronlauge, durch Kohlendioxyd fällbar (J., *B.* 19, 1465). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 2-Phenyl-chinolin (J., *B.* 18, 2634; 19, 1466; D. R. P. 33497). Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 4-Chlor-2-phenyl-chinolin (KNORR, FERTIG, *B.* 30, 938). — Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung (CA.). — $C_{15}H_{11}ON + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (Zers.) (J., *B.* 19, 1464).



4-Methoxy-2-phenyl-chinolin $C_{16}H_{13}ON = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Chlor-2-phenyl-chinolin und Natriummethylat-Lösung bei 130—140° (KNORR, FERTIG, *B.* 30, 939). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69—70°. Leicht löslich in Ligroin, Benzol, Äther und Alkohol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. Ist mit Wasserdampf wenig flüchtig. — Liefert mit Methyljodid bei mehrstündigem Erhitzen auf 90° 1-Methyl-2-phenyl-chinolin-(4) (Syst. No. 3188).

2. **6-Oxy-2-phenyl-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 6-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (DOEBNER, FETTBACH, *A.* 281, 14). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 218°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin. — Chromat. Orangefelbe Nadeln. — $2C_{15}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Nadeln. — Pikrat $C_{15}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln (aus Äther). F: 201°.

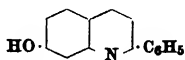


6-Methoxy-2-phenyl-chinolin $C_{16}H_{13}ON = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (DOEBNER, *A.* 249, 106). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 133°. — $C_{16}H_{13}ON + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Chromat. Orangefelbe Nadeln. — $2C_{16}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. F: 205°.

6-Methoxy-2-[3-nitro-phenyl]-chinolin $C_{16}H_{13}O_3N_2 = NC_6H_5(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3-Nitro-zimtaldehyd mit p-Anisidin und konz. Salzsäure auf 160° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* 20, 1919). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 130°. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

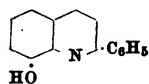
3. **7-Oxy-2-phenyl-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Schmelzen von 7-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (BORSCHKE, *B.* 41, 3890). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 220—230°. Sublimierbar. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Benzol.



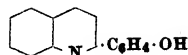
4. **8-Oxy-2-phenyl-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Destillation von 8-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (DOEBNER, FETTBACH, *A.* 281, 9). — Tafeln (aus Methanol). F: 59°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Petroläther. — $C_{15}H_{11}ON + HCl$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{15}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln. — Pikrat $C_{15}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

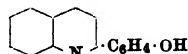


8-Methoxy-2-phenyl-chinolin $C_{16}H_{13}ON = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 8-Methoxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt (DOEBNER, *A.* 249, 108). — Dickflüssiges Öl. — $2C_{16}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefelbe Nadeln (aus Wasser).

5. **2-[2-Oxy-phenyl]-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-[2-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt (DOEBNER, A. 249, 101). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 115°. Siedet oberhalb 360°. — $2C_{15}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. — Pikrat $C_{15}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. *F*: 184°.

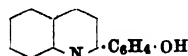


6. **2-[3-Oxy-phenyl]-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verschmelzen von 2-[3-Sulfo-phenyl]-chinolin mit Ätzkali und etwas Wasser bei 240–260° (MURMANN, M. 13, 66). Durch Diazotieren von 2-[3-Amino-phenyl]-chinolin mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und nachfolgendes Erhitzen der Lösung (v. MILLER, KINKELIN, B. 18, 1908). — Nadeln (aus verd. Alkohol), gelbliche Krystalle (aus Benzol). *F*: 156° (v. M., K.; Mu.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (v. M., K.). — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 2-Phenyl-chinolin (v. M., K.). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-[3-Oxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Mu.). — $C_{15}H_{11}ON + HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln. *F*: 228° (unkorr.); schwer löslich in kaltem Wasser (Mu.). — Sulfat. Gelbe Nadeln (v. M., K.). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen (v. M., K.). Sehr schwer löslich in kalter Natronlauge. — Chloroplatinat. Rotgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 225° (Mu.).



2-[3-Acetoxy-phenyl]-chinolin $C_{17}H_{15}O_3N = NC_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-[3-Oxy-phenyl]-chinolin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (MURMANN, M. 13, 68). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 92°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und heißem Alkohol.

7. **2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben 2-[3-Nitro-4-oxy-phenyl]-chinolin (s. u.) und x-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-chinolin (*F*: 114°) (S. 190) beim Diazotieren von 2-[4-Amino-phenyl]-chinolin in salzsaurer Lösung und Aufkochen der Diazo-Lösung (WEIDEL, M. 8, 127, 129). Beim Verschmelzen von 2-[4-Sulfo-phenyl]-chinolin mit Ätzkali und etwas Wasser (MURMANN, M. 13, 62). — Nadeln (aus Alkohol), Körnchen (aus Benzol). *F*: 237–238° (unkorr.) (W.), 238° (unkorr.) (M.). Bei vermindertem Druck unzersetzt destillierbar (W.). Löslich in siedendem Benzol, Xylol und Alkohol, unlöslich in Wasser (W.). Leicht löslich in Salzsäure und in Kalilauge mit gelber Farbe (W.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(2) (W., M. 8, 132). Geht bei der Zinkstaub-Destillation in 2-Phenyl-chinolin über (W., M. 8, 133). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-[4-Oxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (W., M. 8, 134). — $C_{15}H_{11}ON + HCl + 2H_2O$. Citronengelbe Krystalle (W., M. 8, 130). — $2C_{15}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (W., M. 8, 131).

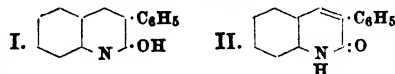


2-[4-Acetoxy-phenyl]-chinolin $C_{17}H_{15}O_3N = NC_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (WEIDEL, M. 8, 131). — Tafeln (aus Alkohol). *F*: 123°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Essigester.

2-[3-Nitro-4-oxy-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{10}O_3N_2 = NC_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$. *B.* s. o. bei 2-[4-Oxy-phenyl]-chinolin. — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). *F*: 151° (WEIDEL, M. 8, 138). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, unlöslich in Wasser.

8. **2-Oxy-3-phenyl-chinolin** bzw. **2-Oxo-3-phenyl-1.2-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$.

Formel I bzw. II, **3-Phenyl-carbostyryl**. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit phenylessigsäurem Natrium und Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (PSCHORR, B. 31, 1294). Man läßt auf 2-Amino-benzaldehyd Phenylessigsäureanhydrid oder Phenylessigsäurechlorid einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit alkoh. Kalilauge (BISCHLER, LANG, B. 28, 292). Beim Erhitzen von 2-Oxy-3-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) auf 320° bis 330° (HÜBNER, B. 41, 485). Aus 2-Amino-3-phenyl-chinolin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbad (PSCH.). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). *F*: 235° (korr.) (PSCH.), 234–235° (B., L.). Löslich in ca. 60 Tln. Alkohol, leicht löslich in warmem Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Wasser (PSCH.). Fast unlöslich in Alkalilaugen (H.).

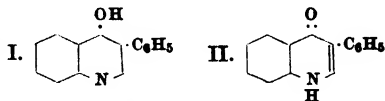


2-Oxy-3-[4-brom-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{10}ONBr = NC_6H_4(OH) \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 2-Amino-α-[4-brom-phenyl]-zimtsäure (Bd. XIV, S. 545) beim Erwärmen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (PSCHORR, B. 39, 3118). — *F*: 266–267°.

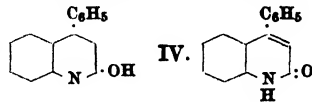
2-Oxy-3-[4-nitro-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{10}O_3N_2 = NC_6H_4(OH) \cdot C_6H_4NO_2$. *B.* Aus 2-Amino-3-[4-nitro-phenyl]-chinolin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und verd. Essigsäure und nachfolgendes Erwärmen der Lösung auf dem Wasserbad (PSCHORR, B. 31, 1293). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F*: 326° (korr.). Löslich in ca. 1000 Tln. heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in anderen Lösungsmitteln.

2-Oxy-3-[2,4-dinitro-phenyl]-chinolin $C_{16}H_9O_5N_3 = NC_6H_3(OH) \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Aus 2,4-Dinitro-phenylessigsäure-methylester und 2-Amino-benzaldehyd bei kurzem Erhitzen auf 180° in Gegenwart von etwas Piperidin (BORSCHKE, *B.* 42, 1318). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 270°.

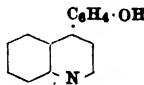
9. 4-Oxy-3-phenyl-chinolin bzw. **4-Oxo-3-phenyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$. Formel I bzw. II, **3-Phenyl-kynurin**. *B.* Durch Vermischen von Anilin mit Phenyl-formyl-essigsäureäthylester (Bd. X, S. 687) und Erhitzen des öligen Reaktionsprodukts (β-Anilino-α-phenyl-acrylsäureäthylester?) auf 260° (BÖRNER, Dissertation [Würzburg 1899], S. 38; *C.* 1900 I, 122). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 255—257°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin.



10. 2-Oxy-4-phenyl-chinolin bzw. **2-Oxo-4-phenyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}ON$. Formel III bzw. IV, **4-Phenyl-carbostyryl**. *B.* Beim Kochen von 2-Acetamino-benzophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, *Ar.* 237, 683). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 259°. Löslich in Eisessig und in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, Chloroform, Ligroin und heißem Wasser. In der Kälte unlöslich in verd. Säuren und Alkalien. — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 4-Phenyl-chinolin.

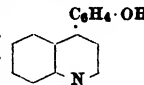


11. 4-[2-Oxy-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-[2-Äthoxy-phenyl]-chinolin beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure (KOENIGS, *B.* 26, 719; *J. pr.* [2] 61, 39, 40). Bei raschem Erhitzen von 4-[2-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(2) auf 250° (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* 27, 3040; Höchster Farb., D. R. P. 79173; *Frdl.* 4, 1142). Aus dem Silbersalz der Homapocinchensäure (Syst. No. 3344) beim Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom (K., *J. pr.* [2] 61, 38). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 208° (B., B., J.), 207—208° (K., *J. pr.* [2] 61, 40). Leicht löslich in Alkaliläugen mit gelber Farbe, durch Kohlendioxyd färbbar (K.). — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle. *F.*: ca. 260° (K., *J. pr.* [2] 61, 40). — $C_{15}H_{11}ON + HBr$ (bei 130°). Gelbe Krystalle. *F.*: ca. 274° (K.). — $2C_{15}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120°). Gelbe Krystalle (K.).

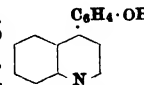


4-[2-Äthoxy-phenyl]-chinolin $C_{17}H_{15}ON = NC_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-[2-Oxy-phenyl]-chinolin mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* 27, 3041). Aus dem Silbersalz der Äthyläther-homapocinchensäure (Syst. No. 3344) beim Erhitzen auf 280—290° (KOENIGS, *B.* 26, 719; *J. pr.* [2] 61, 39). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 80—81° (K., B., B., J.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Ligroin; die verd. Lösungen in Äther und Ligroin fluorescieren schwach blau (K.). — Gibt beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure 4-[2-Oxy-phenyl]-chinolin (K.). — Nitrat. Citronengelbe Krystalle (K., *J. pr.* [2] 61, 39). — $2C_{17}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (aus verd. Salzsäure) (B., B., J.). — Pikrat. *F.*: 201—202° (K.).

12. 4-[3-Oxy-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von 4-[3-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(2) über den Schmelzpunkt (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, *B.* 27, 3043; Höchster Farb., D. R. P. 79173; *Frdl.* 4, 1140). Aus 4-[3-Amino-phenyl]-chinolin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und nachfolgendes Kochen der Diazoniumsulfat-Lösung (KOENIGS, NEF, *B.* 20, 630). — Körnige Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 235° (K., N.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; löslich in Säuren und Alkaliläugen mit gelber Farbe; aus den alkal. Lösungen durch Kohlendioxyd färbbar (K., N.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd und verd. Schwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(4) (K., N.). Gibt beim Schmelzen mit Ätzkali und etwas Wasser 2(1)-Oxy-4-[3-oxy-phenyl]-chinolin (S. 190) (K., N.). — Hydrochlorid. Gelbe Tafeln (K., N.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Sulfat. Gelbe Nadeln (K., N.).

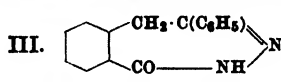
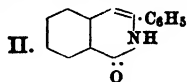
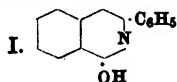


13. 4-[4-Oxy-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-[4-Oxy-phenyl]-chinolin-carbonsäure-(2) auf 250° (BESTHORN, JAEGLÉ, *B.* 27, 913; Höchster Farb., D. R. P. 79173; *Frdl.* 4, 1140). Aus 4-[4-Amino-phenyl]-chinolin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und nachfolgendes Kochen der Diazoniumsulfat-Lösung (KOENIGS, NEF, *B.* 20, 629). — Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). *F.*: 243° (K., N.; B., J.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Benzol und Äther; löslich in Säuren und Alkaliläugen mit gelber Farbe; die Alkalisalze sind in überschüssiger Lauge schwer löslich; aus den alkal. Lösungen durch Kohlendioxyd färbbar (K., N.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd und verd. Schwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(4) (K.,



N.). Verhalten bei der Kalischmelze: K., N., B. 20, 631. — Hydrochlorid. Blättchen (K., N.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Sulfat. Gelbe Tafeln (K., N.). Leicht löslich in heißem Wasser.

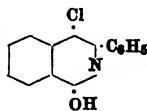
14. **1-Oxy-3-phenyl-isochinolin** bezw. **1-Oxo-3-phenyl-1,2-dihydro-isochinolin** $C_{16}H_{15}ON$, Formel I bezw. II, **3-Phenyl-isocarbostyryl**, **Isobenzal-phthalimidin**. B. Aus 3-Phenyl-isocumarin (Bd. XVII, S. 374) und alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° (GABRIEL, B. 18, 2449, 3471). Beim Erhitzen von 1-Äthoxy-3-phenyl-isochinolin mit konz. Salzsäure auf 100° (G., B. 19, 2358). Aus 1,4-Dioxy-3-phenyl-isochinolin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 190° (ULRICH, B. 37, 1692). Aus 3-Phenyl-4-cyan-isocarbostyryl (Syst. No. 3344) beim Kochen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (Höchster Farb., D. R. P. 69138; *Frdl.* 3, 967). Aus der Verbindung der



Formel III (Syst. No. 3572) durch Reduktion mit Zink und konz. Salzsäure in der Kälte oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) auf 170° (WÖBLING, B. 38, 3848). — Nadeln oder Prismen. Triklin (Fock, B. 18, 3472). F: 197° (G., B. 18, 2449; W.), 196° (U.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (G., B. 18, 2449). Löslich in konz. Salzsäure (W.). — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom 3-Phenyl-isochinolin (G., NEUMANN, B. 25, 3573; H. F.). Gibt bei Behandlung mit nitrosen Gasen in Eisessig 4-Nitro-1-oxy-3-phenyl-isochinolin (G., B. 19, 831). Liefert beim Erhitzen mit Phosphor-trichlorid oder Phosphoroxychlorid 1-Chlor-3-phenyl-isochinolin, beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid 1,4-Dichlor-3-phenyl-isochinolin (G., B. 18, 3473; vgl. B. 18, 2450).

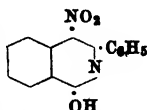
1-Äthoxy-3-phenyl-isochinolin $C_{17}H_{19}ON = NC_6H_5(C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus 1-Chlor-3-phenyl-isochinolin und Natriumäthylat-Lösung bei 100° (GABRIEL, B. 19, 835). — Nadeln (aus Alkohol). F: 45–46°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (G., B. 19, 835). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° 1-Oxy-3-phenyl-isochinolin (G., B. 19, 2358). — $2C_{17}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Schwach rötlich (G., B. 19, 836).

4-Chlor-1-oxy-3-phenyl-isochinolin $C_{16}H_{13}ONCl$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-methoxy-3-phenyl-isochinolin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° (GABRIEL, B. 19, 2358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211–212°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol und Äther. Unlöslich in Alkalien.



4-Chlor-1-methoxy-3-phenyl-isochinolin $C_{16}H_{13}ONCl = NC_6H_5Cl(C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 1,4-Dichlor-3-phenyl-isochinolin mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° (GABRIEL, B. 19, 2357). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig. Löslich in konz. Salzsäure.

4-Nitro-1-oxy-3-phenyl-isochinolin $C_{16}H_{13}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Leiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von 1-Oxy-3-phenyl-isochinolin in Eisessig (GABRIEL, B. 19, 831). Aus 2-Amino-3-phenyl-isochinolin-(1) (Syst. No. 3188) beim Leiten von nitrosen Gasen in eine Lösung in Eisessig oder bei der Einw. von konz. Salpetersäure (WÖBLING, B. 38, 3850). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 245° (Zers.) (G.), ca. 240° (W.). Leicht löslich in siedendem Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und kaltem Benzol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (G.). Löslich in heißer Natronlauge mit rotgelber Farbe (G.). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor 4-Amino-1-oxy-3-phenyl-isochinolin (G.). Gibt beim Kochen mit Phosphoroxychlorid und etwas Phosphorpentachlorid 1-Chlor-4-nitro-3-phenyl-isochinolin (G.). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (G.).

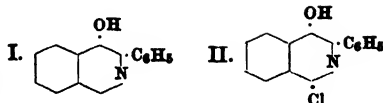


4-Nitro-1-methoxy-3-phenyl-isochinolin $C_{16}H_{13}O_3N_2 = NC_6H_5(NO_2)(C_2H_5) \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von 4-Nitro-1-oxy-3-phenyl-isochinolin mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge auf 100° (GABRIEL, B. 19, 832). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 167° bis 169°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Äther und heißem Eisessig, schwerer in heißem Alkohol, schwer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in Alkalien.

1-Oxy-3-[3-nitro-phenyl]-isochinolin $C_{16}H_{13}O_3N_2 = NC_6H_5(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot OH$. B. Durch Erhitzen von 1-Oxy-3-[3-nitro-phenyl]-4-cyan-isochinolin mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (HARPER, B. 29, 2545). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 298° bis 300°. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Eisessig. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid 1-Chlor-3-[3-nitro-phenyl]-isochinolin.

15. **4-Oxy-3-phenyl-isochinolin** $C_{15}H_{11}ON$,
Formel I.

1-Chlor-4-oxy-3-phenyl-isochinolin $C_{15}H_9ONCl$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 1,4-Dioxy-3-phenyl-isochinolin mit Phosphoroxychlorid auf 150–160° (ULBICH, *B.* 37, 1691). — Prismen (aus Petroläther). *F.*: 119°; zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf den Schmelzpunkt. Schwer löslich in Äther und Petroläther, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Löslich in konz. Salzsäure, löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe.

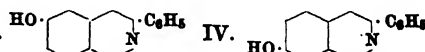


1-Chlor-4-methoxy-3-phenyl-isochinolin $C_{15}H_{11}ONCl = NC_6H_4Cl(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandlung von 1-Chlor-4-oxy-3-phenyl-isochinolin mit Methyljodid und Natrium-methylat-Lösung auf dem Wasserbad (ULBICH, *B.* 37, 1692). Aus 1-Oxy-4-methoxy-3-phenyl-isochinolin und Phosphoroxychlorid im Rohr bei 145–155° (U., *B.* 37, 1690). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 103,5°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

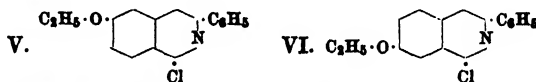
1-Chlor-4-äthoxy-3-phenyl-isochinolin $C_{17}H_{15}ONCl = NC_6H_4Cl(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Oxy-4-äthoxy-3-phenyl-isochinolin und Phosphoroxychlorid im Rohr bei 150–160° (ULBICH, *B.* 37, 1691). — *F.*: 82–83°.

16. **6(oder 7)-Oxy-3-phenyl-isochinolin** $C_{15}H_{11}ON$, Formel III oder IV. *B.*

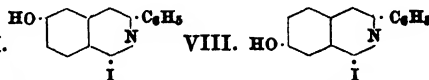
Aus 1-Chlor-6(oder 7)-äthoxy-3-phenyl-isochinolin bei 7-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (ONNERTZ, *B.* 34, 3745). — Prismen (aus Alkohol + Ligroin). *F.*: 196–197°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren und in Alkalilauge. — Hydrojodid. Hellgelbe Nadeln. *F.*: 203–204° (Zers.). — Chloroplatinat. Goldgelbe Nadeln. *F.*: 267–269°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. *F.*: 211–212°.



1-Chlor-6(oder 7)-äthoxy-3-phenyl-isochinolin $C_{17}H_{15}ONCl$, Formel V oder VI. *B.* Aus 1-Oxy-6(oder 7)-äthoxy-3-phenyl-isochinolin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (ONNERTZ, *B.* 34, 3744). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 113–114°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, sehr schwer in Ligroin und Wasser. — Gibt mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor bei 3-stdg. Kochen 1-Jod-6(oder 7)-oxy-3-phenyl-isochinolin, bei 7-stdg. Kochen 6(oder 7)-Oxy-3-phenyl-isochinolin.



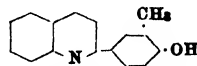
1-Jod-6(oder 7)-oxy-3-phenyl-isochinolin $C_{15}H_9ONI$, Formel VII oder VIII. *B.* Aus 1-Chlor-6(oder 7)-äthoxy-3-phenyl-isochinolin bei 3-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (ONNERTZ, *B.* 34, 3745). — Gelbliche Stäbchen (aus Eisessig). *F.*: 141–143°.



2. **Oxy-Verbindungen** $C_{16}H_{13}ON$.

1. **2-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-chinolin**, „Pseudo-flavenol“ $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben geringeren

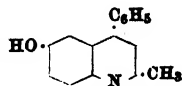
Mengen 2-[5-Nitro-4-oxy-3-methyl]-chinolin und α -Oxy-2-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-chinolin] (S. 191) durch Diazotieren von 2-[4-Amino-3-methyl-phenyl]-chinolin mit Kaliumnitrit und konz. Salzsäure und Kochen der erhaltenen Lösung (WEDEL, BAMBERGER, *M.* 9, 104). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 195–196° (unkorr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Äther, Benzol und Chloroform. Löslich in verd. Säuren und in Alkalilauge. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und verd. Schwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(2). Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub 2-m-Tolyl-chinolin, Chinolin und o-Kresol. Gibt bei der Behandlung mit Zinn und verd. Salzsäure ein Reduktionsprodukt, das beim Schmelzen mit Ätzkali 4-Oxy-isophthalsäure, 4-Oxy-benzoesäure und geringe Mengen Salicylsäure liefert. — $C_{16}H_{13}ON + HCl + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{16}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 105°). Hellgelbe Nadeln.



2-[4-Acetoxy-3-methyl-phenyl]-chinolin $C_{16}H_{13}O_2N = NC_6H_4 \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 2-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-chinolin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (WEDEL, BAMBERGER, *M.* 9, 106). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 106° (unkorr.). Unlöslich in Wasser.

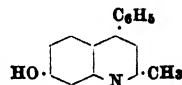
2-[5-Nitro-4-oxy-3-methyl-phenyl]-chinolin $C_{16}H_{13}O_2N_2 = NC_6H_4 \cdot C_6H_2(CH_3)(NO_2) \cdot OH$. B. s. S. 141 bei 2-[4-Oxy-3-methyl-phenyl]-chinolin. — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (unkorr.) (WEIDEL, BAMBERGER, M. 9, 107). Löslich in Soda-Lösung.

2. 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-chinolin, 6-Oxy-4-phenyl-chinaldin $C_{18}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei längerem Kochen von 6-Methoxy-2-methyl-4-phenyl-chinolin mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (KOENIGS, JAEGLÉ, B. 28, 1048; Höchster Farb., D. R. P. 79871; *Frdl.* 4, 1143). — Krystalle (aus Alkohol). F: 248° (K., J.; H. F.). Leicht löslich in überschüssiger Natronlauge (K., J.). — Sulfat. Gelbliche Nadeln. F: ca. 250° (Zers.) (K., J.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{18}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Blättchen. Wird erst bei 140—150° wasserfrei; F: 196—200° (Zers.) (K., J.). Schwer löslich in Wasser und in Salzsäure.



6-Methoxy-2-methyl-4-phenyl-chinolin, 6-Methoxy-4-phenyl-chinaldin $C_{17}H_{15}ON = NC_6H_4(CH_3)(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. B. Man erhitzt ein Gemisch von p-Anisidin, Nitrobenzol und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad mit einem mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisch von Acetophenon und Paraldehyd (KOENIGS, JAEGLÉ, B. 28, 1046). — Tafeln (aus Benzol). F: 76°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser. Die wäßr. Lösungen der Salze zeigen blaue Fluorescenz. — Gibt beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-chinolin. — Hydrochlorid. F: 205,5°. — Sulfat. F: 201°. — Nitrat. F: 169—170° (Zers.). — $2C_{17}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120°). Goldgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 232—234° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 185—190°. Sehr schwer löslich in Wasser.

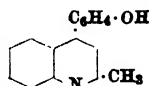
3. 7-Oxy-2-methyl-4-phenyl-chinolin, 7-Oxy-4-phenyl-chinaldin $C_{18}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus β -[3-Oxy-phenylimino]-butyrophanon (Bd. XIII, S. 415) durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure (BÜLOW, ISSLER, B. 36, 2452). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 262°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Natronlauge 6-Methyl-4-phenylpyridin-dicarbonbonsäure-(2,3). Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 2-Methyl-4-phenyl-chinolin. — $C_{18}H_{15}ON + HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 280° (Zers.). — $C_{18}H_{15}ON + H_2SO_4$. Nadeln. — $2C_{18}H_{15}ON + H_2CrO_4$. Rote Nadeln (aus Wasser). Färbt sich von 175° an braun. — $2C_{18}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 218—220°. — Pikrat $C_{18}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 208°. — Oxalat $C_{18}H_{15}ON + C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 175° (Zers.).



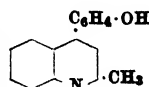
7-Äthoxy-2-methyl-4-phenyl-chinolin, 7-Äthoxy-4-phenyl-chinaldin $C_{18}H_{17}ON = NC_6H_4(CH_3)(C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen von 7-Oxy-2-methyl-4-phenyl-chinolin mit Äthylbromid und alkoh. Kalilauge unter geringem Überdruck (BÜLOW, ISSLER, B. 36, 2455). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

7-Benzoyloxy-2-methyl-4-phenyl-chinolin, 7-Benzoyloxy-4-phenyl-chinaldin $C_{23}H_{17}O_2N = NC_6H_4(CH_3)(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Schütteln von 7-Oxy-2-methyl-4-phenyl-chinolin mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (BÜLOW, ISSLER, B. 36, 2456). — Krystalle (aus Alkohol). F: 144°.

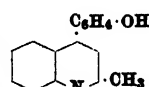
4. 2-Methyl-4-[2-oxy-phenyl]-chinolin, 4-[2-Oxy-phenyl]-chinaldin $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2-Methyl-4-[2-äthoxy-x-sulfo-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3380) mit konz. Bromwasserstoffsäure (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, B. 27, 3038; Höchster Farb., D. R. P. 80501; *Frdl.* 4, 1144). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187—188°. — Natriumsalz. Leicht löslich in überschüssiger verdünnter Natronlauge.



5. 2-Methyl-4-[3-oxy-phenyl]-chinolin, 4-[3-Oxy-phenyl]-chinaldin $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2-Methyl-4-[3-methoxy-x-sulfo-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3380) mit konz. Bromwasserstoffsäure (BESTHORN, BANZHAF, JAEGLÉ, B. 27, 3042 Anm. 2; Höchster Farb., D. R. P. 80501; *Frdl.* 4, 1144). — Krystalle (aus Alkohol). F: 259—260° (B., B., J.; H. F.).

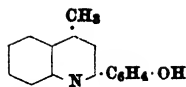


6. 2-Methyl-4-[4-oxy-phenyl]-chinolin, 4-[4-Oxy-phenyl]-chinaldin $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2-Methyl-4-[4-methoxy-x-sulfo-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3380) mit konz. Bromwasserstoffsäure (BESTHORN, JAEGLÉ, B. 27, 912; Höchster Farb., D. R. P. 80501; *Frdl.* 4, 1144). — Krystalle (aus Alkohol). F: 255° (B., J.), 251—252° (H. F.). — Natriumsalz. Sehr schwer löslich in kalter Natronlauge (B., J.; H. F.).



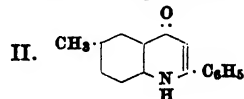
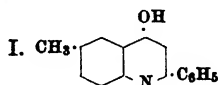
7. **4-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-chinolin, 2-[4-Oxy-phenyl]-lepidin**, „Flavenol“ $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *B.* 16, 1039. — B. Durch Diazotieren von 4-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-chinolin in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung und nachfolgendes kurzes Aufkochen der Lösung (O. F., RUDOLPH, *B.* 15, 1502; BESTHOHN, O. F., *B.* 16, 69; O. F., *Ber. Bayr. Akad.* 1885, 333). — Blättchen (aus Alkohol). F: 238°; sublimierbar (O. F., R.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (O. F., *Ber. Bayr. Akad.* 1885, 334). Sehr leicht löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe (O. F., R.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sehr verd. Natronlauge je nach den Mengenverhältnissen 4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2), 4-Methyl-pyridintricarbonsäure-(2.3.6) oder Pyridin-tetracarbonsäure-(2.3.4.6) (B., O. F., *B.* 16, 70; O. F., TÄUBER, *B.* 17, 2926; vgl. KOENIGS, MENGEL, *B.* 37, 1332). Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub 4-Methyl-2-phenyl-chinolin (O. F., R.). — $C_{16}H_{13}ON + HCl + aq.$ Nadeln (O. F., *Ber. Bayr. Akad.* 1885, 334, 335). Verwittet zu einem gelben Pulver. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (O. F., R.). Sehr schwer löslich in Wasser.

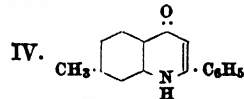
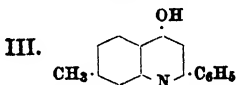


4-Methyl-2-[4-acetoxi-phenyl]-chinolin $C_{18}H_{15}O_2N = NC_6H_4(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 4-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-chinolin mit überschüssigem Acetanhydrid (BESTHOHN, O. FISCHER, *B.* 16, 69; O. F., *Ber. Bayr. Akad.* 1885, 335). — Prismen (aus Alkohol). F: 128–129° (O. F.).

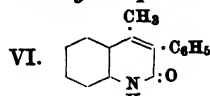
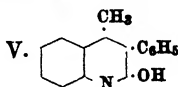
8. **4-Oxy-6-methyl-2-phenyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-6-methyl-2-phenyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{16}H_{13}ON$, Formel I bzw. II, **6-Methyl-2-phenyl-kynurin**. B. Durch Erhitzen von 4-Oxy-6-methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3) auf 250° (JUR, *B.* 10, 1544). Durch Erhitzen von 4-Oxy-6-methyl-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester mit starker Salzsäure auf ca. 150° (J.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 291°.



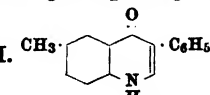
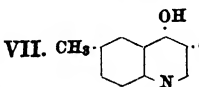
9. **4-Oxy-7-methyl-2-phenyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-7-methyl-2-phenyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{16}H_{13}ON$, Formel III bzw. IV, **7-Methyl-2-phenyl-kynurin**. B. Durch Erhitzen von 4-Methyl-anthranilsäure mit Acetophenon auf 150–170° in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat oder Phosphorpentoxyd (NIEMENTOWSKI, *B.* 27, 1397). — Blättchen (aus Alkohol). F: 270°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther.



10. **2-Oxy-4-methyl-3-phenyl-chinolin, 2-Oxy-3-phenyl-lepidin** bzw. **2-Oxo-4-methyl-3-phenyl-1,2-dihydro-chinolin, 3-Phenyl-lepidon** $C_{16}H_{13}ON$, Formel V bzw. VI, **4-Methyl-3-phenyl-carbostyrl**. B. Beim Erwärmen von 2-Phenacetamino-acetophenon mit alkoh. Ammoniak (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1393), alkoh. Kalilauge (B., H., *B.* 26, 1397) oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, *Ar.* 239, 603). — Nadeln (aus Alkohol). F: 275° (B., H.; C.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol oder Benzol, fast unlöslich in Wasser und Äther (B., H.).



11. **4-Oxy-6-methyl-3-phenyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-6-methyl-3-phenyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{16}H_{13}ON$, Formel VII bzw. VIII, **6-Methyl-3-phenyl-kynurin**. B. Durch Einw. von p-Toluidin auf Phenyl-formyl-essigsäureäthylester in Alkohol und Erhitzen des öligen Reaktionsprodukts auf ca. 280° (BÖRNER, Dissert. [Würzburg 1899], S. 38; C. 1900 I, 122; H. MEYER, *M.* 27, 991). — Nadeln (aus Alkohol). F: 315° (H. M.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin (B.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid 4-Chlor-6-methyl-3-phenyl-chinolin (H. M.). Wird beim Behandeln mit überschüssigem Diazomethan in Äther teilweise in den Methyläther (s. u.) übergeführt (H. M.).

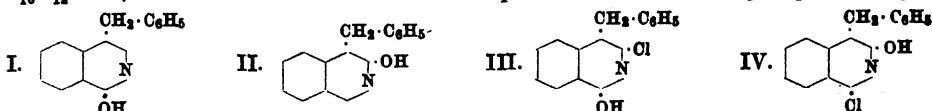


4-Methoxy-6-methyl-3-phenyl-chinolin $C_{17}H_{15}ON = NC_6H_4(CH_3)(C_6H_4) \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 4-Oxy-6-methyl-3-phenyl-chinolin durch Einw. von überschüssiger ätherischer Diazomethan-Lösung (H. MEYER, *M.* 27, 992). — Nadeln (aus Methanol). F: 117°. Sehr leicht löslich in Äther.

4-Äthoxy-6-methyl-3-phenyl-chinolin $C_{18}H_{17}ON = NC_6H_4(CH_3)(C_2H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-6-methyl-3-phenyl-chinolin und Natriumäthylat-Lösung bei 100° (H. MEYER, *M.* 27, 994). — Gelbliches Öl. Erstarrt beim Abkühlen mit Eis-Kochsalz-Gemisch nicht,

12. 1(oder 3)-Oxy-4-benzyl-isochinolin $C_{16}H_{15}ON$, Formel I oder II bezw. desmotrope Formen.

3(oder 1)-Chlor-1(oder 3)-oxy-4-benzyl-isochinolin vom Schmelzpunkt 234° $C_{16}H_{13}ONCl$, Formel III oder IV bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben geringeren Mengen



des bei 195° schmelzenden Isomeren beim Erhitzen von 1,3-Dioxy-4-benzyl-isochinolin mit Phosphoroxychlorid auf 200° (EICHELBaum, *B.* 21, 2682). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 234°. Sublimierbar. Unlöslich in verd. Kalilauge.

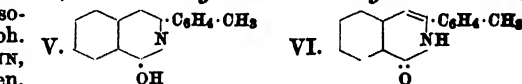
3(oder 1)-Chlor-1(oder 3)-oxy-4-benzyl-isochinolin vom Schmelzpunkt 195° $C_{16}H_{13}ONCl$, Formel III oder IV bezw. desmotrope Formen. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystallinischer Niederschlag. *F.*: 195° (EICHELBaum, *B.* 21, 2682). Löslich in verd. Kalilauge.

13. 4-[4-Oxy-benzyl]-isochinolin $C_{18}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 4-[4-Amino-benzyl]-isochinolin in wäbrg-alkoholischer Salzsäure mit Isoamylnitrit und erhitzt die wäbr. Lösung des abgeschiedenen Diazoniumchlorids zum Kochen (RÜGHEIMER, ALBRECHT, *A.* 326, 290). — Blaßgelbe Blättchen (aus Amylalkohol). *F.*: 238°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin. Löst sich allmählich in verd. Salzsäure und Schwefelsäure. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine blasse Orangefärbung. — $2C_{18}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich von 140° an.

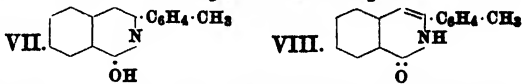
4-Anisyl-isochinolin $C_{17}H_{15}ON = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Diazoniumchlorids aus 4-[4-Amino-benzyl]-isochinolin mit Methanol auf 100° (RÜGHEIMER, ALBRECHT, *A.* 326, 292). — Öl. — $2C_{17}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 105°). Krystallinisch.

Hydroxymethylat, 2-Methyl-4-anisyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{18}H_{19}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. — Jodid $C_{18}H_{19}ON \cdot I$. *B.* Durch Erhitzen von 4-[4-Oxy-benzyl]-isochinolin mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (RÜGHEIMER, SCHAUMANN, *A.* 326, 296). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). *F.*: 219° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform.

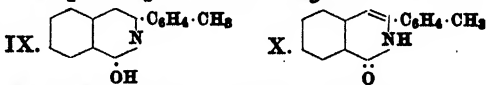
14. 1-Oxy-3-o-tolyl-isochinolin bzw. **1-Oxo-3-o-tolyl-1,2-dihydro-isochinolin** $C_{16}H_{13}ON$, Formel V bzw. VI, **3-o-Tolyl-isocarbostyryl**. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 3-o-Tolyl-isocumarin (Bd. XVII, S. 380) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (BETHMANN, *B.* 32, 1111). — Mikroskopische Täfelchen. *F.*: 179°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leichter in anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 1-Chlor-3-o-tolyl-isochinolin.



15. 1-Oxy-3-m-tolyl-isochinolin bzw. **1-Oxo-3-m-tolyl-1,2-dihydro-isochinolin** $C_{16}H_{13}ON$, Formel VII bzw. VIII, **3-m-Tolyl-isocarbostyryl**. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 3-m-Tolyl-isocumarin (Bd. XVII, S. 380) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (HEILMANN, *B.* 23, 3167). — Nadeln. *F.*: 196°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 1-Chlor-3-m-tolyl-isochinolin.

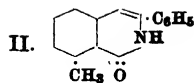
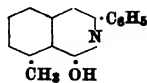


16. 1-Oxy-3-p-tolyl-isochinolin bzw. **1-Oxo-3-p-tolyl-1,2-dihydro-isochinolin** $C_{16}H_{13}ON$, Formel IX bzw. X, **3-p-Tolyl-isocarbostyryl**. *B.* Durch 4-stdg. Erhitzen von 3-p-Tolyl-isocumarin (Bd. XVII, S. 380) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (RUHEMANN, *B.* 24, 3974). Durch Erhitzen von 3-p-Tolyl-4-cyan-isocarbostyryl mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 170–180° (HARPER, *B.* 29, 2548). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 226–228° (R.). — Gibt mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 1-Chlor-3-p-tolyl-isochinolin (R.).

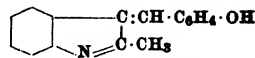


17. 1-Oxy-8-methyl-3-phenyl-isochinolin

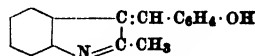
bezw. I. *Oxo-8-methyl-3-phenyl-1,2-dihydro-isochinolin* $C_{16}H_{13}ON$, Formel I bezw. II, *8-Methyl-3-phenyl-isocarbostryl*. B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 8-Methyl-3-phenyl-isocumarin (Bd. XVII, S. 380) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (MÜLLER, B. 42, 429). — Nadeln. F: 231° . — Gibt beim Kochen mit Phosphoroxchlorid 1-Chlor-8-methyl-3-phenyl-isochinolin.

18. 2-Methyl-3-salicylal-indolenin $C_{16}H_{13}ON$, s. neben-

stehende Formel. B. Aus 1 Mol Salicylaldehyd und 1 Mol 2-Methyl-indol in alkoh. Salzsäure (FREUND, LEBACH, B. 38, 2650; vgl. F., B. 37, 323). Aus 3,3'-Salicylal-bis-[2-methyl-indol] (Syst. No. 3519) beim Auflösen in alkoh. Salzsäure (F., L.). — Gelbliches Pulver. F: 185° (F., L.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform, schwer in Äther (F., L.). — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil und alkoh. Salzsäure einen violettstichig roten Farbstoff (F., L.). Liefert mit 2-Methyl-indol in Alkohol bei Gegenwart von wenig Salzsäure 3,3'-Salicylal-bis-[2-methyl-indol] (F., L.). — $C_{16}H_{13}ON + HCl$. Rötliche, goldglänzende Blättchen. F: 202° (F.; F., L.). Unlöslich in Wasser (F., L.).

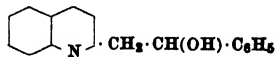
19. 2-Methyl-3-[3-oxy-benzal]-indolenin $C_{16}H_{13}ON$, s. neben-

stehende Formel. B. Aus 1 Mol 3-Oxy-benzaldehyd und 1 Mol 2-Methyl-indol in alkoh. Salzsäure (FREUND, LEBACH, B. 38, 2649; vgl. B. 38, 309). — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil in alkoh. Salzsäure einen braunvioletten Farbstoff (F., L., B. 38, 2650). — $C_{16}H_{13}ON + HCl$. Gelbbraune, goldglänzende Schuppen. Zersetzt sich bei $210-220^{\circ}$. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aceton, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser (F., L., B. 38, 2650).

3. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{15}ON$.

1. 2-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-chinolin, α-Oxy-

α-phenyl-β-[chinolyl-(2)]-äthan, Phenyl-chinaldyl-carbinol $C_{17}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei Einw. von Sonnenlicht auf ein Gemisch von Chinaldin und Benzaldehyd (BENRATH, J. pr. [2] 73, 386). — Krystalle (aus Alkohol). F: 131° . Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, löslich in Alkohol und Benzol. Löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen auf Siedetemperatur 2-Styryl-chinolin, Chinaldin und Benzaldehyd. 2-Styryl-chinolin entsteht auch beim Kochen mit Acetanhydrid. — Nitrat. Hellgelbe Krystalle. F: 153° . — $2C_{17}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 232° .

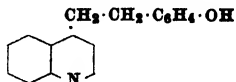


α-Oxy-α-[2-nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthan, [2-Nitro-phenyl]-chinaldyl-carbinol $C_{17}H_{14}O_2N_2 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Erhitzen eines Gemisches von Chinaldin, 2-Nitro-benzaldehyd und Wasser auf $85-90^{\circ}$ (LÖW, B. 36, 1668). — Blättchen (aus Alkohol). F: 168° . Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Färbt sich an der Luft gelb. — $C_{17}H_{14}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 249° . — $2C_{17}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 132° . — $2C_{17}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Orangerote Blättchen (aus Salzsäure). F: 185° . — $2C_{17}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Krystalle. F: 180° .

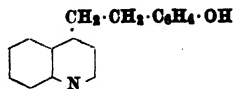
α-Oxy-α-[4-nitro-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthan, [4-Nitro-phenyl]-chinaldyl-carbinol $C_{17}H_{14}O_2N_2 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus Chinaldin und 4-Nitro-benzaldehyd beim Erhitzen auf 120° (BULACH, B. 20, 2046). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (B., B. 20, 2046). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2-[4-Aminostyryl]-chinolin (B., B. 22, 286). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid 2-[4-Nitrostyryl]-chinolin (B., B. 20, 2047). — $C_{17}H_{14}O_2N_2 + HNO_3$. Nadeln (B., B. 20, 2047). — $2C_{17}H_{14}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Krystalle (B., B. 20, 2047). — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol) (B., B. 20, 2047).

2. 4-[2-Oxy-β-phenyläthyl]-chinolin, α-[2-Oxy-phenyl]-β-[chinolyl-(4)]-äthan, ω-[2-Oxy-benzyl]-

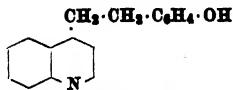
lepidin $C_{17}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Salicylaldehyd (S. 150) mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und etwas rotem Phosphor (HEYMANN, KOENIGS, B. 21, 2168). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: $180-181^{\circ}$. Leicht löslich in absolutem, sehr schwer in verdünntem Alkohol. Schwer löslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Gibt bei der Kalischmelze Salicylsäure.



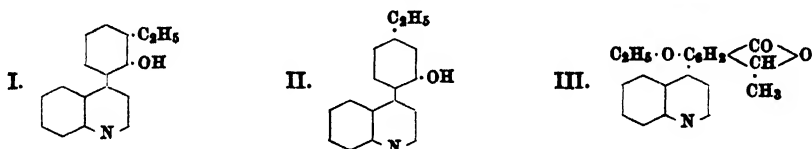
3. **4-[3-Oxy-β-phenäthyl]-chinolin, α-[3-Oxy-phenyl]-β-[chinolyl-(4)]-äthan, ω-[3-Oxy-benzyl]-lepidin** $C_{17}H_{16}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von [3-Oxy-benzal]-lepidin (S. 150) mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und etwas rotem Phosphor (HEYMAN, KOENIGS, B. 21, 2171). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 209°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. Ziemlich leicht löslich in verd. Natronlauge. — Gibt bei der Kalischmelze 3-Oxy-benzoesäure.



4. **4-[4-Oxy-β-phenäthyl]-chinolin, α-[4-Oxy-phenyl]-β-[chinolyl-(4)]-äthan, ω-[4-Oxy-benzyl]-lepidin** $C_{17}H_{16}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von [4-Oxy-benzal]-lepidin (S. 150) mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und etwas Phosphor (HEYMAN, KOENIGS, B. 21, 1428). — Krystalle (aus Alkohol), Prismen (aus Essigester). F: 175–177° (H., K., B. 21, 2172). Leicht löslich in Essigester, schwer in Äther, Ligroin und verd. Alkohol. Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe; durch Kohlendioxyd färbbar (H., K., B. 21, 1428). — Gibt bei der Kalischmelze 4-Oxy-benzoesäure und anscheinend etwas p-Kresol (H., K., B. 21, 2171). — Hydrobromid. Gelbe Nadeln. F: ca. 250°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (H., K., B. 21, 1428).



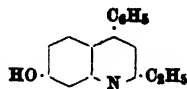
5. **4-[2-Oxy-3(oder 4)-äthyl-phenyl]-chinolin, Homapocinchon** $C_{17}H_{16}ON$, Formel I oder II. B. Beim Kochen von Ketoapocinchon-äthyläther (Syst. No. 3239) mit konz. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (KOENIGS, J. pr. [2] 61, 26). Aus Äthyläther-apocinchonsäure (Syst. No. 3344) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° (COMSTOCK, KOENIGS, B. 18, 2385) oder beim Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (C., K., B. 20, 2682). Aus dem Lacton der Äthyläther-oxyapocinchonsäure (Formel III;



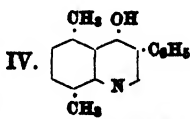
Syst. No. 4300) durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 100° (K., J. pr. [2] 61, 33). — Wasserhaltige Krystalle (aus verd. Alkohol). Wird bei 125–130° wasserfrei und schmilzt dann bei 184–185° (C., K., B. 20, 2682). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser (C., K., B. 20, 2682). Löslich in heißen verdünnten Mineralsäuren, sehr leicht löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe (C., K., B. 20, 2682). — $C_{17}H_{16}ON + HBr + H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen. F: 221–222° (C., K., B. 20, 2683). Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-[2-Äthoxy-3(oder 4)-äthyl-phenyl]-chinolin, Homapocinchon-äthyläther $C_{21}H_{22}ON = NC_6H_4 \cdot C_2H_5 \cdot (C_2H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von Homapocinchon mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (COMSTOCK, KOENIGS, B. 20, 2683). — Gibt bei der Oxydation mit Mangandioxyd und siedender verdünnter Schwefelsäure Ketohomapocinchon-äthyläther (Syst. No. 3239), Äthyläther-homapocinchonsäure (Syst. No. 3344) und etwas Cinchoninsäure (KOENIGS, J. pr. [2] 61, 34).

6. **7-Oxy-2-äthyl-4-phenyl-chinolin** $C_{17}H_{16}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von β-[3-Oxy-phenylimino]-valerophenon (Bd. XIII, S. 415) mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (BÜLOW, ISSLER, B. 36, 4018). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 251°.

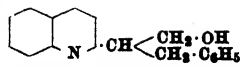


7. **4-Oxy-5,8-dimethyl-3-phenyl-chinolin** bzw. **4-Oxo-5,8-dimethyl-3-phenyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{17}H_{16}ON$, Formel IV bzw. V, **5,8-Dimethyl-3-phenyl-kynurin**. B. Durch Erhitzen des aus Phenyl-formyl-essigsäure-methylester oder dem entsprechenden Äthylester und p-Xylidin bei gewöhnlicher Temperatur entstehenden öligen Reaktionsprodukte (BÖCKMANN, Dissert. [Würzburg 1899], S. 40; C. 1900 I, 122). — Nadeln (aus Essigester). F: 254–256°. Löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer löslich in Benzol und Äther.



4. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{17}ON$.

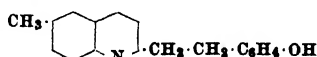
1. **2-[β'-Oxy-β-phenyl-isopropyl]-chinolin**, **γ-Phenyl-β-[chinolyl-(2)]-propylalkohol**, **ω-[Oxy-methyl]-ω-benzyl-chinaldin** $C_{18}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. **B.** Neben ω,ω-Bis-oxymethyl-ω-benzyl-chinaldin beim Erhitzen von ω-Benzyl-chinaldin mit Formaldehyd-Lösung auf 100° (Koenigs, B. 32, 3606). — Prismen oder Tafeln (aus Äther). F: 113—114°. Leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Ligroin. — Saures Oxalat. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol.



2. **4-[β'-Oxy-β-phenyl-isopropyl]-chinolin**, **γ-Phenyl-β-[chinolyl-(4)]-propylalkohol**, **ω-Oxymethyl-ω-benzyl-lepidin** $C_{18}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. **B.** Beim Erhitzen von ω-Benzyl-lepidin mit Formaldehyd-Lösung auf 100° (Koenigs, B. 32, 3605). — Prismen (aus Benzol, Essigester oder Alkohol). Schmilzt gegen 150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol und Essigester. — $2C_{18}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbrote, blättrige Krystalle. F: 234° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und in verd. Salzsäure.

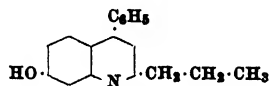
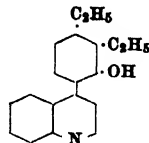


3. **6-Methyl-2-[4-oxo-β-phenäthyl]-chinolin**, **α-[4-Oxy-phenyl]-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthan** $C_{18}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.



6-Methyl-2-[α,β-dibrom-β-(4-oxo-phenyl)-äthyl]-chinolin, **α,β-Dibrom-α-[4-oxo-phenyl]-β-[6-methyl-chinolyl-(2)]-äthan** $C_{18}H_{15}ONBr_2 = NC_6H_4(CH_2)_2CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_4 \cdot OH$. **B.** Aus 6-Methyl-2-[4-oxo-styryl]-chinolin und Brom in heißem Alkohol (Gasda, B. 38, 3703). — Gelbe Nadeln. F: 265—266°. Leicht löslich in Alkohol. — Färbt sich an feuchter Luft braun.

4. **7-Oxy-2-propyl-4-phenyl-chinolin** $C_{18}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. **B.** Beim Behandeln von β-[3-Oxy-phenylimino]-caprophenon (Bd. XIII, S. 415) mit konz. Schwefelsäure in der Kälte (Bülow, Issler, B. 38, 4019). — Nadeln (aus Alkohol). F: 221°.

5. **4-[2-Oxy-3,4-diäthyl-phenyl]-chinolin**, **Apocinchen** $C_{20}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Koenigs, J. pr. [2] 61, 7, 11. — **B.** Aus Cinchen (Syst. No. 3488) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 220° (Koenigs, B. 14, 1855) oder mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 180—190° (Comstock, Koenigs, B. 18, 1226; 20, 2675) oder bei 40-stdg. Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (K., J. pr. [2] 61, 15). Man diazotiert 6-Amino-4-[2-oxo-3,4-diäthyl-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3425) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure in alkoh. Lösung, trägt Kupferpulver ein und erwärmt nach 2 Stunden auf dem Wasserbad (K., B. 27, 903; J. pr. [2] 61, 43). — Krystalle (aus Alkohol). F: 209—210° (K., B. 14, 1855), 210—211° (K., J. pr. [2] 61, 44). Löslich in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe; wird aus den sauren Lösungen durch Wasser, aus den alkal. Lösungen durch Kohlendioxyd gefällt (K., B. 14, 1855). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(4) (K., B. 14, 1855). Liefert beim Schmelzen mit Alkalihydroxyd Oxyapocinchen (Syst. No. 3141) (K., B. 14, 1858; C., K., B. 17, 1986; 18, 2385; 20, 2685; vgl. dazu K., Römer, B. 16, 2158). Gibt bei der Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure Tetrahydroapocinchen (S. 132) (K., J. pr. [2] 61, 21). Beim Behandeln des Hydrobromids mit Brom in Eisessig + Chloroform und Zersetzen des entstandenen Perbromids mit Natriumsulfid-Lösung erhält man Bromapocinchen (S. 148) (C., K., B. 20, 2678). Liefert in Eisessig-Lösung bei Einw. von Natriumnitrit 4-[5(?) Nitro-2-oxo-3,4-diäthyl-phenyl]-chinolin (S. 148), bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,38) ein Nitroapocinchen mit unbekannter Stellung der Nitrogruppe (S. 148) (K., J. pr. [2] 61, 17, 20). — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle (K., B. 14, 1855). Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{21}ON + HBr$. Gelbe Nadeln (aus bromwasserstoffhaltigem Alkohol). F: ca. 256° (C., K., B. 20, 2676). — $C_{20}H_{21}ON + HI$. Gelbe Krystalle (aus jodwasserstoffhaltigem Alkohol) (C., K., B. 20, 2676). — $2C_{20}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol unter Zusatz von Salzsäure und Platinchlorwasserstoffsäure). F: ca. 235° (Zers.) (C., K., B. 20, 2677).


Apocinchen-methyläther $C_{20}H_{21}ON = NC_6H_4 \cdot C_6H_4(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CH_3$. **B.** Beim Kochen von Apocinchen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (Comstock, Koenigs, B. 18, 2380). — Öl. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich schwer in wäßrigem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd und verd. Schwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(4). Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure Methyläther-apocinchensäure (Syst. No. 3344). — $C_{20}H_{21}ON + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe

Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: ca. 198°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in kalter verdünnter Salzsäure. — Sulfat. Hellgelbe Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in kalter verdünnter Schwefelsäure.

Apocinchen-äthyläther $C_{18}H_{21}ON = NC_6H_5 \cdot C_6H_4(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von Apocinchen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (COMSTOCK, KOENIGS, B. 18, 2381). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 70–71° (C., K.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure Äthyläther-apocinchensäure (Syst. No. 3344) und andere Produkte (C., K., B. 18, 2384; 20, 2680; KOENIGS, J. pr. [2] 61, 23). Gibt durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung ein Gemisch aus Äthyläther-apocinchensäure und anderen Produkten; beim Kochen dieses Gemisches mit konz. Bromwasserstoffsäure erhält man neben Homapocinchen und anderen Produkten eine Verbindung $C_{18}H_{19}O_2N(?)$ (s. u.) (C., K., B. 20, 2683). Bei der Oxydation mit Bleidioxid oder Mangandioxid in schwefelsaurer Lösung erhält man Ketoapocinchen-äthyläther (Syst. No. 3239), Äthyläther-apocinchensäure (Syst. No. 3344) und das Lacton der Äthyläther-oxyapocinchensäure (Syst. No. 4300) (K., J. pr. [2] 61, 24). Liefert mit überschüssigem Brom Dibrom-apocinchen-äthyläther (s. u.) (C., K., B. 20, 2679).

Verbindung $C_{18}H_{19}O_2N(?)$. B. Neben anderen Produkten durch Oxydation von Apocinchen-äthyläther mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit konz. Bromwasserstoffsäure (COMSTOCK, KOENIGS, B. 20, 2683). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 230° (Zers.). Löslich in Soda-Lösung sowie in überschüssigen verdünnten Mineralsäuren. — Zerfällt beim Erhitzen auf ca. 240° in Kohlendioxid und eine Verbindung $C_7H_{11}O_2N(?)$ (s. u.).

Verbindung $C_7H_{11}O_2N(?)$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 223° (COMSTOCK, KOENIGS, B. 20, 2684). Löslich in verd. Säuren und Alkalilösungen sowie in siedender Soda-Lösung mit gelber Farbe.

O-Acetyl-apocinchen $C_{21}H_{21}O_2N = NC_6H_5 \cdot C_6H_4(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Apocinchen und siedendem Essigsäureanhydrid (COMSTOCK, KOENIGS, B. 20, 2677). — Krystalle (aus Ligroin). F: 118–119°.

4-[5-Brom-2-oxy-3,4-diäthyl-phenyl]-chinolin, Brom-apocinchen

$C_{26}H_{29}ONBr$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandlung von Apocinchen-hydrobromid mit Brom in Eisessig + Chloroform und Zersetzung des entstandenen Perbromids mit Natriumdisulfit-Lösung (COMSTOCK, KOENIGS, B. 20, 2678). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 186–188°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, ziemlich leicht in absol. Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Ligroin. Leicht löslich in Natronlauge.

— Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxid und verd. Schwefelsäure Chinolin-carbonsäure-(4). Wird beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung nicht verändert. — Hydrobromid. Gelbe Krystalle. F: 215–216° (Zers.).



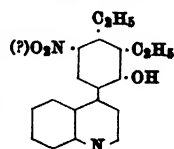
Dibrom-apocinchen-äthyläther $C_{21}H_{21}ONBr_2 = NC_6H_5 \cdot Br_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Durch Einw. von unverdünntem Brom auf Apocinchen-äthyläther in der Kälte (COMSTOCK, KOENIGS, B. 20, 2679). — Krystalle (aus Äther). F: 116–118°. Unlöslich in Natronlauge.

4-[5(?) - Nitro - 2 - oxy - 3,4 - diäthyl - phenyl] - chinolin, höher-

schmelzendes Nitro-apocinchen $C_{26}H_{29}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine Lösung von Apocinchen in kaltem Eisessig (KOENIGS, J. pr. [2] 61, 17). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 228° (Zers.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure das entsprechende Amino-apocinchen (Syst. No. 3425).

— $NaC_{26}H_{29}O_2N_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{26}H_{29}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. Wird durch Wasser leicht zersetzt.



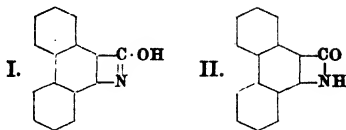
Äthyläther $C_{21}H_{29}O_2N_2 = NC_6H_5 \cdot C_6H_4(C_2H_5)_2(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Silberalz des höherschmelzenden Nitro-apocinchens und Äthyljodid in absol. Alkohol (KOENIGS, J. pr. [2] 61, 18). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: ca. 124°.

Nitro-apocinchen mit unbekannter Stellung der Nitrogruppe, niedriger-schmelzendes Nitro-apocinchen $C_{18}H_{19}O_2N_2 = NC_6H_5 \cdot (NO_2) \cdot OH$. B. Durch Nitrierung von Apocinchen mit Salpetersäure (D: 1,38) in kaltem Eisessig (KOENIGS, J. pr. [2] 61, 20). — Krystalle. Enthält anscheinend Krystallwasser. Schmilzt unter Zersetzung unterhalb 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Benzol und heißem Chloroform. — $C_{18}H_{19}O_2N_2 + HCl + 3H_2O$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). Gibt bei 100° ca. 2 Mol H_2O ab. — Nitrat. Schuppen (aus Wasser).

12. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$.1. Lactam der Phenanthranilsäure, Phenanthranil $C_{16}H_{13}ON$, Formel I bzw. II, s. Syst. No. 3189.

Äthyläther des Lactams der Phenanthranilsäure, Phenanthranil-äthyläther $C_{17}H_{15}ON = C_6H_5-C-C(=O)O-C_2H_5$. B. Aus dem Natriumsalz der $C_6H_5-C-C(=O)N$.

Phenanthranilsäure (Bd. XIV, S. 547) und Äthyljodid in siedendem Alkohol (JAPP, KNOX, Soc. 87, 699). — Nadeln (aus Petroläther). F: 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge Phenanthranil (Syst. No. 3189) und N-Äthyl-oxy-dihydrophenanthranil (Syst. No. 3239).

2. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{13}ON$.

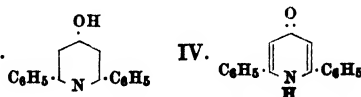
1. 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin bzw.

4-Oxo-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin,

2.6-Diphenyl-pyridon-(4) $C_{17}H_{13}ON$, III.

Formel III bzw. IV. B. Aus 4-Oxy-2.6-diphenyl-pyridin-dicarbon säure (3.5) beim Erhitzen auf den

Schmelzpunkt (PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, B. 42, 2021). — Krystalle (aus Benzol). F: 176—178°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in verdünnter wäßriger Kalilauge. — Durch Erhitzen mit Phosphor-pentachlorid und etwas Phosphoroxchlorid auf 140—150° wurde bei einem Versuch 4-Chlor-2.6-diphenyl-pyridin, bei anderen Versuchen 4.4-Dichlor-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyridin erhalten. — $KC_{17}H_{13}ON$. Sintert bei 60° und ist bei 140° geschmolzen. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 249—253°. Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin und Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure. — $2C_{17}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 218—221° (Zers.).



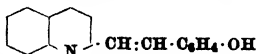
2. 2-[2-Oxy-styryl]-chinolin, Salicylalchinaldin,

 α -[2-Oxy-phenyl]- β -[chinolyl-(2)]-äthylen $C_{17}H_{13}ON$, s.

nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Chinaldin und Salicylaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid (WALLACH, WÜSTEN, B. 16, 2009; DZIERZGOWSKI, B. 27, 1980). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 209° (Dz.), 209—210° (W., W.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (Dz.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol 2-[2-Oxy- β -phenäthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Dz.). — $C_{17}H_{13}ON + HCl$. Orangerote Nadeln; krystallisiert aus ca. 1%iger Salzsäure mit $1\frac{1}{2}H_2O$, aus ca. 10%iger Salzsäure mit $1H_2O$. F: 255—260° (Zers.) (Dz.). Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser.

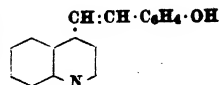
3. 2-[4-Oxy-styryl]-chinolin, [4-Oxy-benzal]-chinaldin, α -[4-Oxy-phenyl]- β -[chinolyl-(2)]-äthylen

$C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen Chinaldin und 4-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid (WALLACH, WÜSTEN, B. 16, 2009; DZIERZGOWSKI, B. 27, 1982). Aus [4-Amino-benzal]-chinaldin durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung (BULACH, B. 22, 286). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 264—265° (W., W.), 258—259° (Zers.) (Dz.), 254—255° (B.). Schwer löslich in Alkohol (W., W.; Dz.); leicht löslich in Säuren und Alkalien (B.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol 2-[4-Oxy- β -phenäthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Dz.). — $C_{17}H_{13}ON + HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Purpurrote Nadeln (aus Wasser). F: 264—266°; leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser (Dz.).

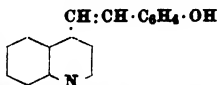


3. [4-Methoxy-styryl]-chinolin, Anisalchinaldin $C_{18}H_{15}ON = NC_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Chinaldin mit Anisaldehyd in Gegenwart von etwas Zinkchlorid auf 180° im Rohr (BIALON, B. 35, 2786). — Blättchen (aus Alkohol). F: 126° (B.). Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren der Schmelze vgl. VORLÄNDER, B. 40, 1419. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol ω -Anisyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (B.). — $C_{18}H_{15}ON + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 208° (B.). — $C_{18}H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Gelb. F: 199° (B.). — $2C_{18}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 254° (B.).

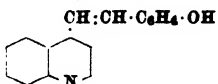
4. **4-[2-Oxy-styryl]-chinolin, Salicylaldehyd, α -[2-Oxy-phenyl]- β -[chinolyl-(4)]-äthylen** $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Methyl-chinolin mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Kaliumdisulfat auf 150—160° (HEYMANN, KOENIGS, B. 21, 1429). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 215° (H., K., B. 21, 2172). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und etwas Phosphor 4-[2-Oxy- β -phenäthyl]-chinolin (H., K., B. 21, 2168).



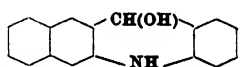
5. **4-[3-Oxy-styryl]-chinolin, [3-Oxy-benzal]-leptidin, α -[3-Oxy-phenyl]- β -[chinolyl-(4)]-äthylen** $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-[3-Amino-styryl]-chinolin durch Diazotieren mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und Verkothen der Diazoniumsalz-Lösung (HEYMANN, KOENIGS, B. 21, 2170). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 254—255°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und etwas Phosphor 4-[3-Oxy- β -phenäthyl]-chinolin. — Hydrochlorid. Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol.



6. **4-[4-Oxy-styryl]-chinolin, [4-Oxy-benzal]-leptidin, α -[4-Oxy-phenyl]- β -[chinolyl-(4)]-äthylen** $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Methyl-chinolin mit 4-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart von Kaliumdisulfat auf 150° bis 160° (HEYMANN, KOENIGS, B. 21, 1427). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 248—249° (H., K., B. 21, 2172). Schwer löslich in Alkohol; schwer löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe (H., K., B. 21, 1427). — Gibt beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und etwas Phosphor 4-[4-Oxy- β -phenäthyl]-chinolin (H., K., B. 21, 1428).

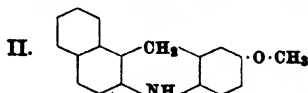
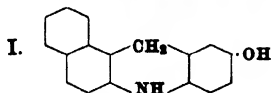


7. **9-Oxy-9.10-dihydro-2.3-benzo-acridin** $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2.3-Benzo-acridon (Syst. No. 3190) mit Zinkstaub und siedendem Eisessig (SCHÖPFER, B. 27, 2844). — Nadeln (aus Alkohol). F: 345°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löslich in alkoh. Alkaliläugen mit brauner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. — Geht bei der Sublimation anscheinend in 2.3-Benzo-acridin über.



8. **7-Oxy-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin** $C_{17}H_{13}ON$, Formel I.

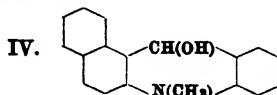
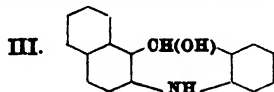
7-Methoxy-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{18}H_{15}ON$, Formel II. B. Aus β -Naphthyl-p-anisidin und Formaldehyd bei Gegenwart von konz. Salzsäure in heißem Alkohol



(BUCHERER, SEYDE, B. 40, 862). — Krystalle (aus Benzol). F: 260°. Unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Aceton, Amylalkohol und kaltem Benzol.

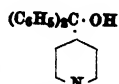
9. **9-Oxy-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin** $C_{17}H_{13}ON$, Formel III.

10-Methyl-9-oxy-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin $C_{18}H_{15}ON$, Formel IV. Vgl. 10-Methyl-1.2-benzo-acridiniumhydroxyd, Bd. XX, S. 508.




3. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{15}ON$.

1. **4-[α -Oxy-benzhydryl]-pyridin, Diphenyl- γ -pyridyl-carbinol** $C_{18}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Phenyl- γ -pyridyl-keton und Phenylmagnesiumbromid in Äther (TSCHITSCHIBABIN, ZK. 38, 1106; J. pr. [2] 75, 526). — Krystalle (aus Essigester). F: 203°¹⁾. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, fast unlöslich in Petroläther und Wasser. Leicht löslich in



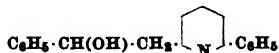
¹⁾ Bei einer erneuten Darstellung erhielten TSCHITSCHIBABIN, BENEWOLENSKAJA (B. 61 [1928], 550) ein Diphenyl- γ -pyridyl-carbinol vom Schmelzpunkt 235°. Die Natur der früher erhaltenen Verbindung konnte nicht aufgeklärt werden.

verd. Mineralsäuren; löslich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe. — $2C_{18}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 188—190° (Zers.). — Pikrat. Nadeln (aus Benzol). Enthält Krystallbenzol. Ziemlich leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Benzol.

2. 6-Methyl-2-[4-oxy-styryl]-chinolin. CH_3  $CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$
 α -[4-Oxy-phenyl]- β -[6-methyl-chinolinyl-(2)]-äthylen $C_{18}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,6-Dimethyl-chinolin und 4-Oxy-benzaldehyd bei 150—175° (GASDA, B. 38, 3702). — Schwach grünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 249°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und absol. Alkohol 6-Methyl-2-[4-oxy- β -phenäthyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. — Hydrochlorid. Ziegelrote Nadeln. Verändert sich nicht bis 300°. Löslich in Alkohol und Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Orangefarbene Nadeln. F: 262°. Löslich in Alkohol und Wasser. — Chloroplatinat. Goldgelb, amorph. Wird bei ca. 250° braun, schmilzt nicht bis 300°. — Pikrat. Rötlichbraune Nadeln. F: 251°. Leicht löslich in Alkohol.

4. 2-Phenyl-6-[β -oxy- β -phenyl-äthyl]-pyridin

$C_{19}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.



2-Phenyl-6-[β -oxy- β -(2-nitro-phenyl)-äthyl]-pyridin $C_{19}H_{15}O_2N_2 = NC_6H_4(C_6H_4) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Aus 2-Methyl-6-phenyl-pyridin und 2-Nitro-benzaldehyd bei 160° (THORAUSSCH, B. 35, 419). — Nadeln mit 1 H₂O (aus verd. Alkohol). Sintert bei 65° und schmilzt unscharf bei 95°. Gibt beim Aufbewahren anscheinend Krystallwasser ab und zerfließt zu einem gelben Öl. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 182°. — $C_{19}H_{15}O_2N_2 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $2C_{19}H_{15}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

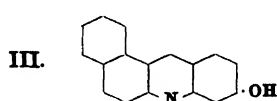
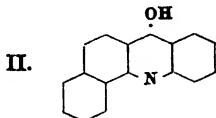
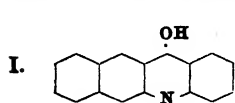
2-Phenyl-6-[β -oxy- β -(4-nitro-phenyl)-äthyl]-pyridin $C_{19}H_{15}O_2N_2 = NC_6H_4(C_6H_4) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Durch Erhitzen eines Gemisches von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin, 4-Nitro-benzaldehyd und Wasser im Rohr auf 140° (OLLENDORFF, B. 35, 2782). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{15}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Tafeln (aus Alkohol + etwas Salzsäure). F: 126°. — $2C_{19}H_{15}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{11}ON$.

1. 9-Oxy-2.3-benzo-acridin, 2.3-Benzo-acridol $C_{17}H_{11}ON$, Formel I, ist desmotrop mit 2.3-Benzo-acridon, Syst. No. 3190.

2. 9-Oxy-3.4-benzo-acridin, 3.4-Benzo-acridol $C_{17}H_{11}ON$, Formel II, ist desmotrop mit 3.4-Benzo-acridon, Syst. No. 3190.



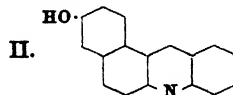
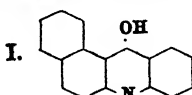
3. 6-Oxy-1.2-benzo-acridin $C_{17}H_{11}ON$, Formel III. B. Aus 6-Amino-1.2-benzo-acridin beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure im Rohr auf 200—210° (BAEZNER, GUEBOGUEFF, B. 39, 2439). — Gelbliche Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt unscharf gegen 300—301°. Sehr leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin, schwer in Alkohol mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — $NaC_{17}H_{10}ON$. — $C_{17}H_{11}ON + HCl$. Rote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig mit orangeroter Farbe und grüner Fluorescenz. Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und grüner Fluorescenz.

O-Acetylderivat $C_{19}H_{13}O_2N = NC_{10}H_6 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus dem Natriumsalz des 6-Oxy-1.2-benzo-acridins beim Erhitzen mit Acetanhydrid (BAEZNER, GUEBOGUEFF, B.

39, 2440). — Nadeln (aus Methanol). F: 160°. Löslich in Benzol, Toluol, Eisessig und Alkohol; verdünnte alkoholische Lösungen fluorescieren violett. — Leicht verseifbar durch siedende Alkalien. — Die Salze sind gelb.

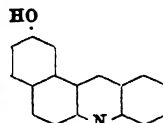
O-Benzoylderivat $C_{24}H_{19}O_2N = NC_{17}H_{10} \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 6-Acetoxy-1.2-benzo-acridin (S. 151) beim Schütteln mit 10%iger Natronlauge und Benzoylchlorid (BAEZNER, GUMBOVIER, B. 39, 2440). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186,5—187°. Löslich in Nitrobenzol und Eisessig; löst sich in Chloroform mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, in Alkohol und Äther mit violetter Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Wird durch verd. Natronlauge leicht verseift. — Die Salze sind gelb und lösen sich in Alkohol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

4. 9 - Oxy - 1.2 - benzo - acridin, 1.2 - Benzo-acridol $C_{21}H_{11}ON$, Formel I, ist desmotrop mit 1.2-Benzo-acridon, Syst. No. 3190.



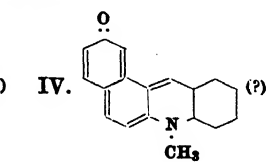
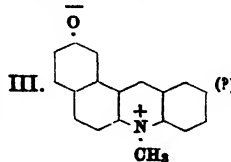
5. 4'-Oxy-[benzo-1'2':1.2-acridin]¹⁾ $C_{21}H_{11}ON$, Formel II. B. Beim Erwärmen eines Gemisches von 2.6-Dioxy-naphthalin und o-Nitro-benzylchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure und Zersetzen des entstandenen Zinndoppelsalzes mit siedendem Wasser (BAEZNER, GUMBOVIER, B. 39, 2445). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 212°. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Toluol. Leicht löslich in verd. Natronlauge mit orangegelber Farbe. — $C_{21}H_{11}ON + HCl$. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Wasser und Alkohol.

6. 5'-Oxy-[benzo-1'2':1.2-acridin]¹⁾ $C_{21}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Zufügen von o-Nitro-benzylalkohol oder o-Nitro-benzylchlorid in Alkohol zu einer warmen Lösung von 2.7-Dioxy-naphthalin und Zinnchlorür in konz. Salzsäure, kurzen Erhitzen des Reaktionsgemisches und Zersetzen des entstandenen Zinndoppelsalzes durch siedendes Wasser (BAEZNER, B. 37, 3080). Beim Erhitzen von [2-Amino-benzyl]-anilin mit 2.7-Dioxy-naphthalin in einem Gemisch von konz. Salzsäure und Eisessig (B., GARDIOL, B. 39, 2624). — Gelbbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 322°; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol; löst sich in verd. Essigsäure mit orangeroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und schwacher grüner Fluorescenz (B.). — $C_{21}H_{11}ON + HCl$. Rote Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in Eisessig (B.). Löslich in Alkohol mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die gelbe schwefelsaure Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser rot.



5'-Oxy-[benzo-1'2':1.2-acridin]-hydroxymethylat¹⁾, 10-Methyl-5'-oxy-[benzo-1'2':1.2-acridiniumhydroxyd]¹⁾ $C_{21}H_{12}O_2N = (HO)(CH_3)NC_{17}H_{10} \cdot OH$. B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Behandeln von 5'-Oxy-[benzo-1'2':1.2-acridin] mit Dimethylsulfat in heißem Nitrobenzol (BAEZNER, B. 37, 3081). — Die Salze liefern beim Behandeln mit Alkalien oder Ammoniak Anhydro-(5'-oxy-[benzo-1'2':1.2-acridin]-hydroxymethylat) (s. u.) (B.; B., GARDIOL, B. 39, 2625). — Chlorid $C_{21}H_{11}ON \cdot Cl$. Rote Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure mit roter Farbe (B.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Verdünnen mit Wasser rot. — Methylschwefelsaures Salz. Granatrote Nadeln (B.).

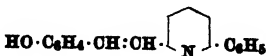
Anhydro-(5'-oxy-[benzo-1'2':1.2-acridin]-hydroxymethylat) $C_{20}H_{10}ON$, Formel III bzw. IV(?). B. Aus 10-Methyl-5'-oxy-[benzo-1'2':1.2-acridiniumchlorid] bei Einw. von Alkalien oder von Ammoniak (BAEZNER, B. 37, 3081; B., GARDIOL, B. 39, 2625). — Dunkelvioletten Krystalle. F: 227°; unlöslich in Alkalien (B.; B., G.).



2. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{18}ON$.

1. 2-Phenyl-6-[2-oxy-styryl]-pyridin, 2'-Oxy-6-phenyl-α-stilbasol $C_{21}H_{18}ON$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin mit Salicylaldehyd im Rohr auf 200° (DEHNEL, B. 33, 3497). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 138°. — Einw. von Brom: D. — $C_{21}H_{18}ON + HCl + H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 126°

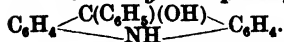


¹⁾ Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

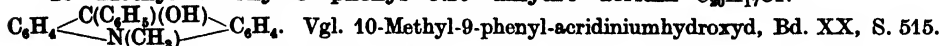
bis 127°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. — $C_{19}H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Braunrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189°. Leicht löslich in heißer verdünnter Salzsäure. Leicht zersetzlich. — Chloroplatinat. Amorph. F: 190°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

2. **2-Phenyl-6-[4-oxy-styryl]-pyridin, 4'-Oxy-6-phenyl- α -stilbazol** $C_{19}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot \text{N} \cdot C_6H_5$
4'-Methoxy-6-phenyl- α -stilbazol $C_{20}H_{17}ON = NC_6H_5(C_6H_4) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$.
B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin mit Anisaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 180° (OLLENDORFF, *B.* 35, 2783). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 4'-Methoxy-6-phenyl- α -stilbazolin. — $C_{20}H_{17}ON + HCl$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200°. — $C_{20}H_{17}ON + HBr$. Krystalle (aus verd. Alkohol). — $C_{20}H_{17}ON + HCl + HgCl_2$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 221°. Leicht löslich in verd. Salzsäure, löslich in Alkohol. — $2C_{20}H_{17}ON + 2HCl + TiCl_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in verd. Salzsäure. — $2C_{20}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 245°.

3. **9-Oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{19}H_{15}ON =$



10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}ON =$



10-Methyl-9-methoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)(O \cdot CH_3) \diagdown \\ | \\ N(CH_3) \end{array} C_6H_4$. *B.* Aus 10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin oder dessen Äthyl- oder Isobutyläther (s. u.) beim Kochen mit Methanol (DECKER, *B.* 35, 3072, 3073). Aus dem Dijodid des 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumjodids (Bd. XX, S. 516) bei längerem Kochen mit Methanol (D., *B.* 35, 3078). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152–153° (unter Rotfärbung). — Zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Liefert beim Kochen mit Alkohol 10-Methyl-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin und reagiert entsprechend beim Kochen mit Isobutylalkohol.

10-Methyl-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{22}H_{21}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5) \diagdown \\ | \\ N(CH_3) \end{array} C_6H_4$. *B.* Aus 10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (Bd. XX, S. 515) beim Umlösen aus Alkohol (BERNTHSEN, BENDER, *B.* 16, 1812; BER., *A.* 224, 20; DECKER, *J. pr.* [2] 45, 195; BER., *B.* 25, 1746). Aus 10-Methyl-9-methoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin sowie aus 10-Methyl-9-isobutyloxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin beim Kochen mit Alkohol (D., *B.* 35, 3073). Aus dem Dijodid des 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumjodids bei längerem Kochen mit Alkohol (D., *B.* 35, 3078). — Tafeln. Triklin (OSANN, *B.* 19, 427; vgl. BER., *B.* 25, 1746). F: 111° (BER., *B.* 25, 1747), 112° (DECKER, *B.* 35, 3077). Leicht löslich in Alkohol und Äther (BER., BEN.; BER., *A.* 224, 22). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Bildung von 9-Phenyl-acridin und Äthylalkohol (D., *B.* 35, 3077). Liefert beim Kochen mit Methanol 10-Methyl-9-methoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (D., *B.* 35, 3073).

10-Methyl-9-isobutyloxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{24}H_{25}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)(O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \diagdown \\ | \\ N(CH_3) \end{array} C_6H_4$. *B.* Aus 10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (Bd. XX, S. 515) sowie aus 10-Methyl-9-methoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin beim Kochen mit Isobutylalkohol (DECKER, *B.* 35, 3073). — Nadeln. F: 108,5° (Rotfärbung). — Liefert beim Kochen mit Methanol 10-Methyl-9-methoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin.

10-Methyl-9-benzoyloxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{27}H_{23}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)(O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \diagdown \\ | \\ N(CH_3) \end{array} C_6H_4$. Krystalle (aus Benzol). F: 133° (DECKER, *J. pr.* [2] 45, 200).

10-Äthyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)(OH) \diagdown \\ | \\ N(C_2H_5) \end{array} C_6H_4$. Vgl. 10-Äthyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd, Bd. XX, S. 517.

10-Äthyl-9-äthoxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{23}H_{23}ON =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)(O \cdot C_2H_5) \diagdown \\ | \\ N(C_2H_5) \end{array} C_6H_4$. *B.* Durch Kochen von 10-Äthyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin mit Alkohol (SCHMID, DECKER, *B.* 39, 938). — Nadeln. F: 148° (Rotfärbung). Ziemlich schwer löslich. — Wird beim Kochen mit Acetanhydrid unter Bildung von Essigester zersetzt.

9-Oxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(OH) \\ \diagdown N(C_6H_5) \end{smallmatrix} C_6H_4$.

Vgl. 9.10-Diphenyl-acridiniumhydroxyd, Bd. XX, S. 517.

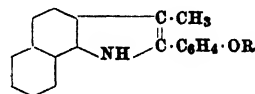
9-Methoxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{21}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(O \cdot CH_3) \\ \diagdown N(C_6H_5) \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Aus 9-Oxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridin beim Kochen mit Methanol (ULLMANN, MAAG, B. 40, 2521). — Krystalle (aus Ligroin). F: 184°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Ligroin, leicht in siedendem Benzol. Löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz.

10-Methyl-9-mercapto-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{19}NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(SH) \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Beim Eintragen einer konz. Lösung von 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumchlorid (Bd. XX, S. 516) in Natriumhydrosulfid-Lösung (HANTZSCH, HORN, B. 35, 880). — Gelbliche Masse. Färbt sich bei 100° dunkel und schmilzt unscharf zwischen 105° und 109°. Leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Lösungsmittel sehr leicht zersetzt unter Bildung von 10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin.

10-Methyl-9-phenylmercapto-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{21}NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)(S \cdot C_6H_5) \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Beim Vermischen einer kalten, verdünnten wäßrigen Lösung von 10-Methyl-9-phenyl-acridiniumchlorid mit einer Lösung von Thiophenol in Natronlauge (HANTZSCH, HORN, B. 35, 880). — Graugelbe Masse. Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform unter Zersetzung. — Wird bei Einw. von Wasserdampf sowie von verd. Säuren zersetzt.

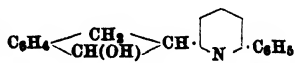
4. 3-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-6.7-benzo-indol $C_{19}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel ($R = H$).

3-Methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-6.7-benzo-indol $C_{20}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). B. Beim Erhitzen von $[\alpha$ -Brom-äthyl]-[4-methoxy-phenyl]-keton mit α -Naphthylamin und Alkohol auf 120° (HELL, COHEN, B. 37, 871). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 210°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Äther, sehr schwer in Petroläther.



3. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{17}ON$.

1. 2-Phenyl-6-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-pyridin, 1-Oxy-2-[6-phenyl-pyridyl-(2)]-hydrinden $C_{20}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Phenyl-6-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-pyridin mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (GAEBELÉ, B. 36, 3921). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 135°. — Hydrochlorid. Rote Nadeln. F: 176—178°. Wird bei Einw. von Wasser hydrolysiert. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Braune Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 98°.



O-Benzoylderivat $C_{27}H_{21}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \\ \diagdown CH(C_6H_5)(C_6H_5)N \end{smallmatrix}$. B. Beim Behandeln von 2-Phenyl-6-[1-oxy-hydrindyl-(2)]-pyridin in Chloroform mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (GAEBELÉ, B. 36, 3921). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 155°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

2. 9-Oxy-9-o-tolyl-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} C_6H_4$.

10-Methyl-9-oxy-9-o-tolyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_4$. Vgl. 10-Methyl-9-o-tolyl-acridiniumhydroxyd, Bd. XX, S. 521.

10-Methyl-9-methoxy-9-o-tolyl-9.10-dihydro-acridin $C_{22}H_{21}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Aus 10-Methyl-9-oxy-9-o-tolyl-9.10-dihydro-acridin beim Kochen mit Methanol (SCHMID, DECKER, B. 39, 934). — Prismen. F: 114° (Rotfärbung).

3. **9-Oxy-9-m-tolyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{20}H_{17}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \diagdown \\ | \\ NH \end{array} C_6H_4$

10-Methyl-9-oxy-9-m-tolyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \diagdown \\ | \\ N(CH_3) \end{array} C_6H_4$. Vgl. 10-Methyl-9-m-tolyl-acridiniumhydroxyd, Bd. XX, S. 521.

10-Methyl-9-methoxy-9-m-tolyl-9.10-dihydro-acridin $C_{23}H_{21}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(C_6H_4 \cdot CH_3)(O \cdot CH_3) \diagdown \\ | \\ N(CH_3) \end{array} C_6H_4$. B. Aus 10-Methyl-9-oxy-9-m-tolyl-9.10-dihydro-acridin beim Kochen mit Methanol (SCHMID, DECKER, B. 39, 936). — Nadeln (aus Ligroin). F: 127° bis 128° (unter Rotfärbung).

10-Methyl-9-äthoxy-9-m-tolyl-9.10-dihydro-acridin $C_{25}H_{23}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(C_6H_4 \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5) \diagdown \\ | \\ N(CH_3) \end{array} C_6H_4$. B. Beim Kochen von 10-Methyl-9-oxy-9-m-tolyl-9.10-dihydro-acridin mit Alkohol (SCHMID, DECKER, B. 39, 936). — Nadeln. F: 160°.

4. **9-Oxy-9-p-tolyl-9.10-dihydro-acridin** $C_{20}H_{17}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \diagdown \\ | \\ NH \end{array} C_6H_4$

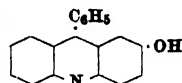
10-Methyl-9-oxy-9-p-tolyl-9.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{19}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \diagdown \\ | \\ N(CH_3) \end{array} C_6H_4$. Vgl. 10-Methyl-9-p-tolyl-acridiniumhydroxyd, Bd. XX, S. 522.

10-Methyl-9-äthoxy-9-p-tolyl-9.10-dihydro-acridin $C_{23}H_{23}ON =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{C}(C_6H_4 \cdot CH_3)(O \cdot C_2H_5) \diagdown \\ | \\ N(CH_3) \end{array} C_6H_4$. B. Aus 10-Methyl-9-oxy-9-p-tolyl-9.10-dihydro-acridin beim Kochen mit Alkohol (SCHMID, DECKER, B. 39, 937). — Nadeln. F: 122° (Rotfärbung). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

14. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$.

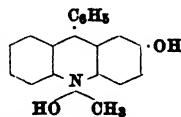
1. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{13}ON$.

1. **2-Oxy-9-phenyl-acridin** $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.
 B. Beim Erhitzen von 4-Oxy-diphenylamin mit Benzoesäure und Zinkchlorid auf 220—240° (HESS, BERNTSEN, B. 18, 695). Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Benzamino-diphenylamin mit Benzoesäure und Zinkchlorid auf 215—220° (KEHRMANN, STÉPANOFF, B. 41, 4135, 4138). Beim Erhitzen von 2-Amino-9-phenyl-acridin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200—220° (H., B.). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 275° (K., St.). Unlöslich in Wasser (K., St.), ziemlich schwer löslich in Benzol und Ligroin, löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig (H., B.). — Die Lösungen in Äther und Alkohol fluorescieren blaviolett (H., B.). Die gelbe Lösung in verd. Natronlauge zeigt schwache, ziegelrote Fluorescenz (K., St.). — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser und verd. Salzsäure (H., B.).



2-Acetoxy-9-phenyl-acridin $C_{21}H_{15}O_2N = NC_{15}H_9(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 2-Oxy-9-phenyl-acridin beim Erhitzen mit überschüssigem Acetanhydrid im Rohr auf 170—180° (HESS, BERNTSEN, B. 18, 697) oder bei kurzem Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, STÉPANOFF, B. 41, 4138). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 173—174° (H., B.), 177° (K., St.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol (K., St.). Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien (H., B.). Löst sich in verd. Salzsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (K., St.). — Liefert bei Einw. von Dimethylsulfat bei 150° das methylschwefelsäure Salz des 10-Methyl-2-acetoxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyds (K., St.).

2-Oxy-9-phenyl-acridin-hydroxymethylat, 10-Methyl-2-oxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd $C_{20}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.
 B. Das Chlorid entsteht beim Erwärmen des methylschwefelsäuren Salzes des 10-Methyl-2-acetoxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyds mit Salzsäure auf dem Wasserbad; aus dem Chlorid wird das Hydroxyd durch Behandeln der wäBr. Lösung mit Soda-Lösung oder Ammoniak erhalten (KEHRMANN, STÉPANOFF, B. 41, 4139). — Dunkelrote, fast schwarze Nadeln. Wird beim

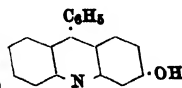


Aufbewahren im Exsiccator sowie beim Erhitzen auf 100° dunkelblau bis blaugrau. Löslich in Chloroform und Äther mit blauer Farbe. Leicht löslich in siedendem Wasser mit roter Farbe. Unlöslich in Alkalien, löslich in verd. Säuren unter Salzbildung. — Scheint beim Erwärmen auf 120° ein Mol Wasser abzuspalten. — Chlorid. Goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit orangefarbener Farbe, löslich in Alkohol; schwer löslich in verd. Salzsäure. Die Lösungen schmecken bitter. — $2C_{20}H_{18}ON \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Rotgelbe Krystalle.

10. **Methyl-2-acetoxy-9-phenyl-acridiniumhydroxyd** $C_{25}H_{19}O_3N = (HO)(CH_3)NC_{10}H_7(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Behandeln von 2-Acetoxy-9-phenyl-acridin mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150° (KREHMANN, STRÉPANOFF, B. 41, 4139). — Methylschwefelsaures Salz. Goldgelbe Krystalle. Löslich in heißem Wasser. Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure 10-Methyl-2-oxy-9-phenyl-acridiniumchlorid. — $2C_{25}H_{19}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Citronengelbes, kristallinisches Pulver.

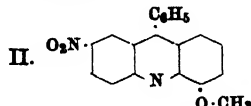
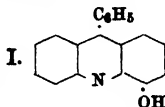
2. **3-Oxy-9-phenyl-acridin** $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erhitzen von 3-Anilino-9-phenyl-acridin mit 20% iger Salzsäure im Rohr auf $270-280^\circ$ (BESTHORN, CURTMANN, B. 24, 2046). — Rotes Krystallpulver. — Natriumsalz. Goldgelbe Blättchen. Fast unlöslich in konz. Natronlauge. — $C_{19}H_{13}ON + HCl$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol).



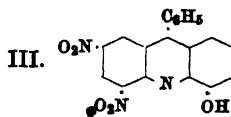
3. **4-Oxy-9-phenyl-acridin** $C_{19}H_{13}ON$, Formel I.

7-Nitro-4-methoxy-9-phenyl-acridin $C_{20}H_{14}O_3N_2$, Formel II. B. Beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzophenon mit o-Anisidin (ULLMANN, ERNST, B. 39, 310). Entsteht in besserer Ausbeute beim Erwärmen von 5-Nitro-2-o-anisidino-benzophenon mit konz. Schwefelsäure auf $90-100^\circ$ (U., E.). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 285° . Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Alkohol mit gelber Farbe, löslich in Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; löst sich in Eisessig mit orangegelber, in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. — Sulfat. Rote Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.



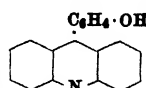
5.7-Dinitro-4-oxy-9-phenyl-acridin $C_{19}H_{11}O_5N_2$, Formel III.

B. Beim Erwärmen von 3,5-Dinitro-2-[2-oxy-anilino]-benzophenon mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure (ULLMANN, BROIDO, B. 39, 368). — Rotbraunes Pulver (aus Amylalkohol). F: 233° . Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig und Toluol mit orangegelber Farbe, leicht in Chloroform. Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure trübt sich auf Zusatz von Wasser; die Lösung in verd. Natronlauge ist rotbraun.



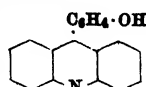
4. **9-[2-Oxy-phenyl]-acridin** $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erhitzen von 1 Mol Diphenylamin mit 1,5 Mol Salicylsäure in Gegenwart von Zinkchlorid auf $170-175^\circ$ (LANDAUER, Bl. [3] 31, 1085). — Grünlich-gelbe Prismen (aus Alkohol). F: $289-290^\circ$ (unkorr.; Zers.). Schwer löslich in kaltem Methanol, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Löslich in Laugen und Säuren, unlöslich in Ammoniak. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. Die mineralische Lösung färbt Wolle, Seide, Leder und tannierte Baumwolle gelb.

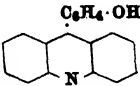


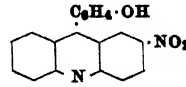
5. **9-[3-Oxy-phenyl]-acridin** $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.

3,3'-Bis-[acridyl-(9)]-diphenyläther $C_{38}H_{24}ON_2 = NC_{10}H_7 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_{10}H_7N$. B. Beim Erhitzen von Diphenylamin mit 3-Oxy-benzoesäure und Zinkchlorid auf $245-260^\circ$ (LANDAUER, Bl. [3] 31, 1087). — Gelbe Krystalle (aus Anilin). Wird gegen 340° dunkel und schmilzt unter Zersetzung bei $366-367^\circ$ (unkorr.). Sublimiert unter 20 mm Druck bei 325° . Unlöslich in Wasser, Äther, Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Toluol und Petroläther, fast unlöslich in siedendem Alkohol, Methanol, Benzol und Essigester, löslich in siedendem Amylalkohol, Nitrobenzol, Naphthalin, Anilin, Diphenylamin und Chinolin. — Löst sich in Säuren mit gelber Farbe; die Lösungen in Salzsäure und Eisessig fluorescieren schwach, die Lösung in konz. Schwefelsäure intensiv grün. Die mineralischen Lösungen färben Wolle, Seide, Leder und tannierte Baumwolle gelb. — $C_{38}H_{24}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser, wird durch siedendes Wasser zersetzt. Löst sich ohne Zersetzung in verd. Säuren: — $C_{38}H_{24}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch siedendes Wasser teilweise zersetzt. Beständig gegen verd. Säuren. — Pikrat. Gelbe Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich gegen 245° . Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in kaltem Wasser.

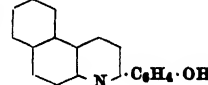


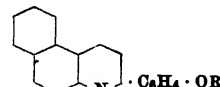
Bis-hydroxyäthylat des 3,3'-Bis-[acridyl-(9)]-diphenyläthers $C_{43}H_{30}O_2N_2 = (HO)(C_6H_4)NC_3H_6 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_3H_6N(C_6H_5)(OH)$. — Jodid $C_{43}H_{30}ON_2I_2$. B. Beim Erhitzen von 3,3'-Bis-[acridyl-(9)]-diphenyläther mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 180—185° (LANDAUER, B. [3] 81, 1090). Schwarzbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 208° bis 209° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol. Liefert bei Einw. von heißer Kalilauge ein gelbes Produkt, das bei 359—360° unter Zersetzung schmilzt und in siedenden Laugen und Säuren löslich ist.

6. **9-[4-Oxy-phenyl]-acridin** $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.  B. Beim Erhitzen von 1 Mol Diphenylamin mit 1,5 Mol 4-Oxy-benzoesäure und Zinkchlorid auf 210° (LANDAUER, B. [3] 81, 1091). — Gelbe Krystalle (aus Anilin). Wird gegen 340° dunkel und schmilzt bei 355—356° (unkorr.; Zers.). Sublimierbar bei ca. 300°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Äther, heißem Methanol und in Alkohol, löslich in siedendem Amylalkohol, sehr leicht löslich in siedendem Naphthalin, Anilin und Diphenylamin. Ist in konz. Laugen und in Säuren schwer löslich in der Kälte, leicht in der Hitze. Die Lösung in Salzsäure fluoresciert schwach, die Lösung in konz. Schwefelsäure intensiv grün. Mineralsäure Lösungen färben Wolle, Seide, Leder und tannierte Baumwolle gelb. — $C_{19}H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Wird durch siedendes Wasser zersetzt; beständig gegen Säuren. — $2C_{19}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle (aus verd. Essigsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt; beständig gegen Säuren.

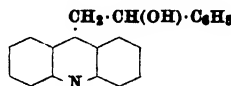
2-Nitro-9-[4-oxy-phenyl]-acridin $C_{19}H_{11}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel.  B. Aus 2-Nitro-9-[4-methoxy-phenyl]-acridin beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Benzol (ULLMANN, ERNST, B. 39, 309). — Hellrote Krystalle (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in Alkohol; die gelbbraunen Lösungen fluorescieren schwach grün. Leicht löslich in verd. Natronlauge mit gelbbrauner Farbe.

2-Nitro-9-[4-methoxy-phenyl]-acridin $C_{20}H_{14}O_3N_2 = NC_3H_7(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2$. B. Aus 5'-Nitro-2'-anilino-4-methoxy-benzophenon beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Eisessig (ULLMANN, ERNST, B. 39, 308). — Krystalle (aus Alkohol). F: 178°. Löslich in siedendem Alkohol und Äther mit gelber Farbe, leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr schwer in siedendem Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid in Benzol 2-Nitro-9-[4-oxy-phenyl]-acridin.

7. **2-[2-Oxy-phenyl]-5,6-benzo-chinolin** $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.  B. Beim Erhitzen von 2-[2-Oxy-phenyl]-5,6-benzo-cinchoninsäure (Syst. No. 3344) (DOEBNER, B. 27, 2029). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217°.

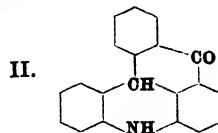
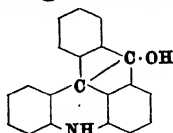
8. **2-[4-Oxy-phenyl]-5,6-benzo-chinolin** $C_{19}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel ($R = H$). 

2-[4-Methoxy-phenyl]-5,6-benzo-chinolin $C_{20}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). B. Beim Erhitzen von 2-[4-Methoxy-phenyl]-5,6-benzo-cinchoninsäure (Syst. No. 3344) (DOEBNER, B. 27, 2029). — Nadeln. F: 184°.

2,9-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-acridin, α-Oxy-α-phenyl-β-[acridyl-(9)]-äthan, α-Phenyl-β-[acridyl-(9)]-äthylalkohol $C_{21}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.  B. Beim Erhitzen von 9-Methyl-acridin mit Benzaldehyd im Rohr auf 100° (FRIEDLAENDER, B. 38, 2840). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196—198°. — $2C_{21}H_{17}ON + 2HCl + HgCl_2$. Gelbes Pulver. F: 212—215°. Schwer löslich. — $2C_{21}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrotes Pulver. Schmilzt bei hoher Temperatur.

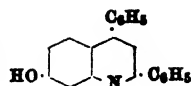
15. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON$.

1. **10-Oxy-cöramiden, Cöramidenol** $C_{20}H_{13}ON$, Formel I, ist desmotrop mit 10-Oxo-9,10-dihydro-cöramiden, Formel II, Syst. No. 3192.



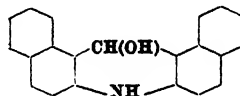
2. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{15}ON$.

1. 7-Oxy-2,4-diphenyl-chinolin $C_{21}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Dibenzoylmethan-mono-[3-oxy-anil] in Eisessig (BÜLOW, ISSLER, B. 36, 4017). — Nadeln (aus Alkohol). F: 272°.

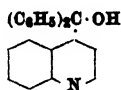


2. 9-Oxy-9,10-dihydro-1,2;7,8-dibenzo-acridin $C_{21}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

10-Äthyl-9-oxy-9,10-dihydro-1,2;7,8-dibenzo-acridin $C_{23}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot NC_{10}H_{13} \cdot OH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, s. Bd. XII, S. 1274.



3. 4-[α-Oxy-benzhydryl]-chinolin, Diphenyl-[chinolyl-(4)]-carbinol $C_{23}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei Einw. von 3 Mol Phenylmagnesiumbromid in Äther auf 1 Mol Cinchoninsäureäthylester in Benzol, neben wenig Phenyl-[chinolyl-(4)]-keton (REMFY, DECKER, B. 41, 1008). — Krystalle (aus Alkohol). F: 247,5°. Löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Petroläther. Löslich in verd. Mineralsäuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot. — Liefert bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Dimethylsulfat und Kaliumjodid ein Jodmethylat (gelber krystallinischer Niederschlag; F: 159°). — Hydrochlorid. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 223°. Unlöslich in konz. Salzsäure, leicht löslich in Wasser. — Bildet zwei verschiedene Pikrate, von denen das eine bei 142—144° schmilzt und in Alkohol leicht löslich ist, während das andere sich erst bei höherer Temperatur schwärzt und zersetzt.



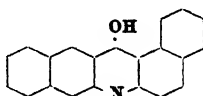
4. 2(oder 3)-[4-Oxy-triphenylmethyl]-pyrrol, Diphenyl-[4-oxy-phenyl]-[pyrryl-(2 oder 3)]-methan $C_{23}H_{19}ON =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{HC} \text{---} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \end{array}$$

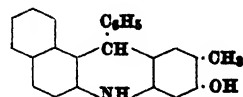
2(oder 3)-[4-Methoxy-triphenylmethyl]-pyrrol, Diphenyl-[4-methoxy-phenyl]-[pyrryl-(2 oder 3)]-methan $C_{24}H_{21}ON = \text{HNC}_4\text{H}_7 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. B. Beim Kochen von Diphenyl-[4-methoxy-phenyl]-carbinol mit Pyrrol in Eisessig (KNOTINSKY, PATZEWITZ, B. 42, 3105). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin oder aus Alkohol). F: 172—176°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Benzol, Äther, Chloroform und Nitrobenzol, unlöslich in Ligroin.

16. Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

1. 9-Oxy-1,2;6,7-dibenzo-acridin, 1,2;6,7-Dibenzo-acridol $C_{21}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1,2;6,7-Dibenzo-acridon, Syst. No. 3193.



2. 6-Oxy-7-methyl-9-phenyl-9,10-dihydro-1,2-benzo-acridin $C_{24}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Amino-o-kresol beim Erwärmen mit Benzaldehyd und Verschmelzen der entstandenen Benzalverbindung mit β-Naphthol bei 210—220° (ULLMANN, FITZENKAM, B. 38, 3788). — Gelbbraunes Pulver. Ist bei 350° noch nicht geschmolzen. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in siedendem Nitrobenzol und Anilin; unlöslich in verd. Säuren. — Liefert bei Einw. von Ferriohlorid in essigsaurer Lösung 6-Oxy-7-methyl-9-phenyl-1,2-benzo-acridin.



6-Methoxy-7-methyl-9-phenyl-9,10-dihydro-1,2-benzo-acridin $C_{25}H_{21}ON =$

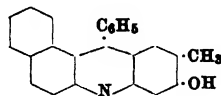
$$\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{NH} \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$$
. B. Beim Erhitzen von 5-Amino-o-kresol-methyl-äther mit Benzaldehyd und β-Naphthol auf 220° (ULLMANN, FITZENKAM, B. 38, 3791). —

Krystallpulver. F: 232—234°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in siedendem Benzol; die Lösungen fluorescieren blau. Unlöslich in verd. Säuren. — Liefert bei Einw. von Ferrichlorid in essigsaurer Lösung sowie von Brom in Tetrachlorkohlenstoff 6-Methoxy-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin.

17. Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-31} ON$.

6-Oxy-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin $C_{24}H_{17}ON$.

s. nebenstehende Formel. B. In geringer Menge neben 6-Oxy-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin beim Erwärmen von 5-Amino-o-kresol mit Benzaldehyd und Verschmelzen der entstandenen Benzalverbindung mit β -Naphthol bei 210—220° (ULLMANN, FITZENKAM, B. 38, 3788). Aus 6-Oxy-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin bei Einw. von Ferrichlorid in essigsaurer Lösung (U., F.). Aus 6-Amino-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin beim Erhitzen mit der zehnfachen Menge 10%iger Schwefelsäure unter Druck auf 200—210° (U., F.). — Gelbbraune Nadeln (aus Anilin oder Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in Benzol und Alkohol. — Beim Zufügen von Salzsäure zu der alkoh. Suspension entsteht eine braunrote, beim Zufügen von Natronlauge eine gelbe Lösung. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe und dunkelgrüner Fluorescenz. — $C_{24}H_{17}ON + HCl$. Braune, stahlblau glänzende Nadeln. Schmilzt gegen 330° unter Zersetzung. Löslich in Alkohol mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluorescenz.

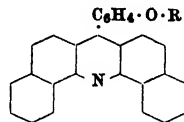


6-Methoxy-7-methyl-9-phenyl-1.2-benzo-acridin $C_{25}H_{19}ON = NC_{17}H_{13}(CH_3)(C_6H_5) \cdot O \cdot CH_3$. B. Neben 6-Methoxy-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin beim Erhitzen von 5-Amino-o-kresol-methyläther mit Benzaldehyd und β -Naphthol auf 220° (ULLMANN, FITZENKAM, B. 38, 3791). Aus 6-Methoxy-7-methyl-9-phenyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-acridin durch Oxydation mit Ferrichlorid in essigsaurer Lösung oder mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff (U., F.). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 205—206°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig mit hellgelber Farbe. Die äther. Lösung fluoresciert stark blaugrün. Leicht löslich in sehr verd. Säuren mit gelber Farbe. — $C_{25}H_{19}ON + HNO_3$. Goldgelbe Prismen mit blauer Oberflächenfarbe. F: 224°. Löslich in Alkohol mit gelbgrüner Farbe.

18. Monoxy-Verbindungen $C_n H_{2n-37} ON$.

9-[4-Oxy-phenyl]-3.4;5.6-dibenzo-acridin $C_{27}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel ($R = H$).

9-[4-Methoxy-phenyl]-3.4;5.6-dibenzo-acridin $C_{28}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). B. Durch Behandeln eines siedenden Gemisches von α -Naphthylamin und α -Naphthol mit Anisaldehyd (SENIEB, AUSTIN, Soc. 91, 1237). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 263° (korr.). — $C_{28}H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. — $2C_{28}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Orangerote Krystalle. Spaltet bei 110° ein Mol Wasser ab. — Pikrat $C_{28}H_{19}ON + 2C_6H_5O_7N_3$. Orangerote Krystalle (aus Benzol). F: 192°.



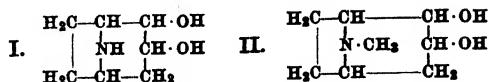
B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_n H_{2n+1} O_2 N$.

eso-Dioxy-2-methyl-5-äthyl-piperidin $C_8H_{17}O_2N = NC_5H_7(CH_3)(C_2H_5)(OH)_2$. B. Bei längerem Kochen von bromwasserstoffsäurem eso-Dibrom-2-methyl-5-äthyl-piperidin (Bd. XX, S. 123) mit Wasser (KOENIGS, B. 40, 3201, 3210). — Nadeln (aus Äther). Sublimierbar. F: 155°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol und Essigester. — Ist gegen Permanganat in kalter schwefelsaurer Lösung wenig beständig. — $C_8H_{17}O_2N + HCl$. Krystallpulver (aus Alkohol und Essigester). F: 200° bis 201°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform. — Hydrobromid. Nadeln (aus Alkohol und Essigester). F: 180—181°.

2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$.Dioxy-Verbindungen $C_7H_{13}O_2N$.

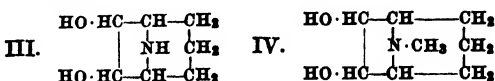
1. **2.3-Dioxy-nortropan, Nortropandiol-(2.3)** $C_7H_{13}O_2N$, Formel I.



2.3-Dioxy-tropan, Tropandiol-(2.3), Dihydroxytropidin $C_8H_{15}O_2N$, Formel II.

Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf Tropidin (Bd. XX, S. 177) in soda-alkalischer Lösung in der Kälte (EINHORN, L. FISCHER, B. 26, 2008; WILLSTÄTTER, B. 26, 2279). — Krystalle (aus Äther). F: 105° (EL., F.; W.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure dl-Tropinsäure (Syst. No. 3274) (W.). — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 235° (Zers.) (EL., F.).

2. **6.7-Dioxy-nortropan, Nortropandiol-(6.7)** $C_7H_{13}O_2N$, Formel III.



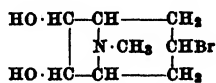
6.7-Dioxy-tropan, Tropandiol-(6.7), Dihydroscopolin, Hydroscopolin

$C_8H_{15}O_2N$, Formel IV. Zur Konstitution vgl. E. SCHMIDT, Ar. 253 [1915], 498, 503; B. 49 [1916], 164; HESS, B. 51 [1918], 1007. — B. Bei der Reduktion von Brom-dihydroscopolin-hydrobromid mit Zink und verd. Schwefelsäure (E. SCH., Apoth. Ztg. 17, 593; C. 1902 II, 845; Ar. 243, 574). — Liefert bei vorsichtiger Oxydation mit Chromtrioxyd und verd. Schwefelsäure N-Methyl-piperidin- α,α' -dicarbonsäure (Syst. No. 3274) (E. SCH., Ar. 247, 80; vgl. E. SCH., Ar. 253 [1915], 499, 604; B. 49 [1916], 165; HESS, SUCHER, B. 48 [1915], 2061; HESS, B. 49, 2337). — $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 200–201°; sehr leicht löslich in Wasser (E. SCH., Ar. 243, 574).

Diacetyl-dihydroscopolin $C_{12}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Beim Acetylieren von Dihydroscopolin (E. SCH., Apoth. Ztg. 17, 593; C. 1902 II, 845; Ar. 243, 573). — $C_{12}H_{19}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 184–185°.

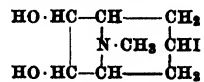
Dibenzoyl-dihydroscopolin $C_{22}H_{23}O_4N = CH_3 \cdot NC_7H_{10}(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Beim Benzoylieren von Dihydroscopolin nach SCHOTTEN-BAUMANN (E. SCH., Apoth. Ztg. 17, 593; C. 1902 II, 845; Ar. 243, 574). — $C_{22}H_{23}O_4N + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 200° bis 210°.

3-Brom-6.7-dioxy-tropan, Brom-dihydroscopolin $C_8H_{14}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GADAMER, HAMMER, Ar. 259 [1921], 117; STEFFENS, Ar. 262 [1924], 218. — B. Das Hydrobromid entsteht beim Erhitzen von Scopolin (Syst. No. 4219) mit überschüssiger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 130° (E. SCHMIDT, Apoth. Ztg. 17, 593; C. 1902 II, 845; Ar. 243, 572). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure Dihydroscopolin (E. SCH.). Beim Erhitzen mit überschüssiger, 5%iger Salzsäure auf 190° entsteht Scopolin (E. SCH.). — $C_8H_{14}O_2NBr + HBr$. Säulen oder Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 202°; ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol (E. SCH.).



Diacetylderivat $C_{12}H_{19}O_4NBr = CH_3 \cdot NC_7H_9Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Beim Kochen von Brom-dihydroscopolin-hydrobromid mit Essigsäureanhydrid (E. SCH., Apoth. Ztg. 17, 593; C. 1902 II, 845; Ar. 243, 573). — $C_{12}H_{19}O_4NBr + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 187°.

3-Jod-6.7-dioxy-tropan, Jod-dihydroscopolin $C_8H_{14}O_2NI$, s. nebenstehende Formel. B. Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Scopolin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und etwas rotem Phosphor auf ca. 150° (E. SCHMIDT, Apoth. Ztg. 17, 593; C. 1902 II, 844; Ar. 243, 570). — $C_8H_{14}O_2NI + HI$. Krystalle (aus Wasser). F: 196°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.1. Dioxy-Verbindungen $C_5H_5O_2N$.

1. **2.4-Dioxy-pyridin** $C_5H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Durch Erhitzen von 4.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(3) oder ihrem Äthylester mit konz. Salzsäure im Rohr auf 190–200° (ERRERA, B. 31, 1687; G. 28 I, 491). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Rhombisch bipyramidal (LA VALLE; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 670). F: 260–265° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser

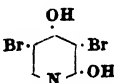


und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Liefert mit Bromwasser 3.5-Dibrom-2.4-dioxy-pyridin. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung. — Hydrochlorid. Krystallmasse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2.4-Diäthoxy-pyridin $C_8H_{11}O_2N = NC_5H_4(O \cdot C_2H_5)_2$. B. Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des 2.4-Dioxy-pyridins (ERRERA, B. 31, 1689; G. 28 I, 493). — Wie Pyridin riechendes Öl. Kp: ca. 230—232°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 167°. — Chloroplatinat. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol).

2.4-Dibenzoyloxy-pyridin $C_{19}H_{13}O_4N = NC_5H_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Beim Schütteln von 2.4-Dioxy-pyridin mit Benzoylchlorid und verd. Kalilauge (ERRERA, B. 31, 1690; G. 28 I, 495). — Blättchen (aus stark verd. Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Basen und Säuren.

3.5-Dibrom-2.4-dioxy-pyridin $C_5H_4O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Bromwasser auf 2.4-Dioxy-pyridin (ERRERA, B. 31, 1688; G. 28 I, 495). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 225—240°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in Alkohol. — Gibt mit Silbernitrat in wäsr. Lösung einen Niederschlag, der in Ammoniak und Salpetersäure leicht löslich ist und beim Kochen mit Salpetersäure Silberbromid(?) abscheidet.



2. 2.5-Dioxy-pyridin bzw. **5-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-pyridin**, **5-Oxy-pyridon-(2)** $C_5H_5O_2N$, Formel I bzw. II. B. Durch Verschmelzen von 3-Oxy-pyridin mit Ätznatron und wenig Wasser (KUDERNATSCHE, M. 18, 613). — Farblose Nadeln oder Blättchen. F: 248° (unkorr.). Färbt sich an der Luft gelblichbraun. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Essigester, sehr schwer in Benzol und Chloroform. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Liefert bei der Oxydation mit Mangandioxyd in schwefelsaurer Lösung 2.5-Dioxo-2.5-dihydro-pyridin(?). Bei der Einw. von Salpetersäure entsteht Oxalsäure. Die Hydroxylgruppen lassen sich bei Behandlung der Verbindung mit Phosphororychlorid und Phosphorpentachlorid nicht durch Chlor ersetzen. — Gibt mit Eisenchlorid in saurer oder schwach alkalischer Lösung eine blaue Färbung. — $C_5H_5O_2N + HCl + H_2O$. Krystalle. F: 106° (unkorr.); schmilzt wasserfrei bei 154° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_5H_5O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangerote Nadeln. Zersetzt sich bei 130° (unkorr.).

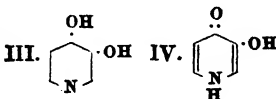


3-Oxy-5-acetoxy-pyridin (5-Acetoxy-pyridon-(3)) $C_7H_7O_3N = NC_5H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 2.5-Dioxy-pyridin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (KUDERNATSCHE, M. 18, 619). — Nadeln (aus Essigester). F: 156° (unkorr.). — Wird durch Wasser und Alkohol verseift.

3. 2.6-Dioxy-pyridin $C_5H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Durch Kochen von 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit überschüssiger Natronlauge (ERRERA, B. 31, 1246; vgl. G. 27 II, 410; 28 I, 273). Beim Kochen von 2.6-Dioxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester oder von 6-Oxy-2-äthoxy-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(3) mit konz. Salzsäure (RUHEMANN, Soc. 73, 351, 352). — Nadeln. F: 202—203° (GATTERMANN, SKITA, B. 49 [1916], 495). Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser und Alkohol, kaum in Chloroform, Benzol und Ligroin (E., B. 31, 1246). Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalien; die Lösungen in Alkalilösungen sind gelb (E., B. 31, 1246). — Färbt sich beim Aufbewahren an feuchter Luft grün (R.). Wässrige Lösungen zersetzen sich schnell (E., B. 31, 1246). Reduziert in salzsaurer Lösung Silber- und Platinsalze (R.). Färbt die Haut braun (R.; E., B. 31, 1246). — $C_5H_5O_2N + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 100° und bei der Einw. von Wasser (R.).



4. 3.4-Dioxy-pyridin bzw. **3-Oxy-4-oxo-1.4-dihydro-pyridin**, **3-Oxy-pyridon-(4)** $C_5H_5O_2N$, Formel III bzw. IV, **Pyrokomenaminsäure**. B. Beim Erhitzen von Komenaminsäure (Syst. No. 3349) für sich oder mit stärkster Jodwasserstoffsäure auf 270° (OST, J. pr. [2] 27, 270; PEBARTNER, TAMBURELLO, C. 1905 II, 681; G. 36 I, 56). Aus 4-Oxy-3-methoxy-pyridin oder 4-Oxy-3-äthoxy-pyridin durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (P., T., C. 1905 II, 681; G. 36 I, 55). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen (O.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (O.).




Reagiert schwach sauer; löst sich leicht in Alkalien (O.). — Gibt mit Eisenchlorid erst rote, dann violette Färbung (P., T.; vgl. O.). — $C_5H_5O_2N + HBr$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (O.).

4-Oxy-3-methoxy-pyridin (3-Methoxy-pyridon-(4)) $C_6H_7O_3N = NC_5H_4(OH) \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von 3-Methoxy-pyron-(4) mit verd. Ammoniak auf dem Wasserbad (PERATONER, TAMBURELLO, C. 1905 II, 681; G. 36 I, 52). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: 114°. Schmilzt wasserfrei bei 173°. Sublimiert im Vakuum. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung.

4-Oxy-3-äthoxy-pyridin (3-Äthoxy-pyridon-(4)) $C_7H_9O_3N = NC_5H_4(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von 3-Äthoxy-pyron-(4) mit verd. Ammoniak auf dem Wasserbad (PERATONER, TAMBURELLO, C. 1905 II, 681; G. 36 I, 53). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 112–113°. Schmilzt wasserfrei bei 135–136°. Sublimiert im Vakuum. — Gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung.

4-Oxy-3-acetoxy-pyridin (3-Acetoxy-pyridon-(4)) $C_7H_7O_4N = NC_5H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von 3,4-Dioxy-pyridin mit Acetanhydrid (PERATONER, TAMBURELLO, C. 1905 II, 681; G. 36 I, 56). — Nadeln (aus Benzol). F: 207–208°.

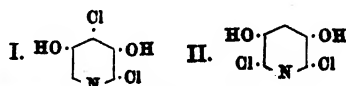
5. 3,5-Dioxy-pyridin $C_5H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim HO--OH Erhitzen von 3,5-Diäthoxy-pyridin mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 120° (WEIDEL, BLAU, M. 6, 656). Aus 3-Oxy-5-äthoxy-pyridin durch Versmelzen mit Ätzkali (W., BL., M. 6, 663). Beim Versmelzen des Kaliumsalzes der Pyridin-disulfonsäure-(3,5) mit Ätzkali (KOENIGS, GEIGY, B. 17, 1836). — Krystalle (aus Amylalkohol); F: 237–239° (Zers.) (W., BL.). Nadeln mit $\frac{1}{2} H_2O$ (aus Wasser); F: ca. 255° (Zers.) (K., G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Äther (W., BL.; K., G.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (W., BL.; K., G.). Besitzt einen süßen, hinterher brennenden Geschmack (W., BL.). — Gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung (W., BL.; K., G.). — $C_5H_5O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 207° (Zers.) (K., G.), 193–196° (Zers.) (W., BL.).

3-Oxy-5-äthoxy-pyridin $C_7H_9O_3N = NC_5H_4(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Bei 24-stdg. Erhitzen von 3,5-Dibrom-pyridin mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 160°, neben 3,5-Diäthoxy-pyridin (WEIDEL, BLAU, M. 6, 652, 659). — Krystalle (aus Äther + Alkohol). Triklin (PALLA). F: 127–128°. Färbt sich am Licht gelblich. Nicht unzersetzbar flüchtig. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther. — Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali 3,5-Dioxy-pyridin. — $C_7H_9O_3N + HNO_3$. Blätter. Leicht löslich in warmem Wasser. — $2C_7H_9O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. Triklin (PALLA). Leicht löslich in heißem Wasser, kaum in konz. Salzsäure.

3,5-Diäthoxy-pyridin $C_9H_{11}O_2N = NC_5H_4(O \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus 3,5-Dichlor-pyridin durch Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 190–200° (SELL, Soc. 93, 1998). Aus 3,5-Dibrom-pyridin durch 48-stdg. Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 150° (WEIDEL, BLAU, M. 6, 663) oder durch 24-stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 160°, neben 3-Oxy-5-äthoxy-pyridin (W., B., M. 6, 653). — Brennend schmeckendes Öl. Kp_{760} : 242–246° (Zers.) (W., B.). Mit Wasserdampf flüchtig (W., B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (W., B.). — Liefert mit Chlorwasser in salzsaurer Lösung 2,4(oder 2,6)-Dichlor-3,5-diäthoxy-pyridin; reagiert analog mit Bromwasser (S.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 120° 3,5-Dioxy-pyridin (W., B.). — $C_9H_{11}O_2N + HCl + HgCl_2$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 104,5–106°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in verd. Salzsäure (W., B.). — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Spieße (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (W., B.).

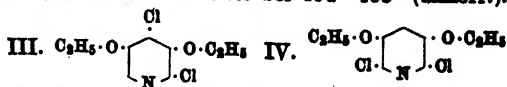
2,4(oder 2,6) - Dichlor - 3,5 - dioxy - pyridin

$C_5H_3O_2NCl_2$, Formel I oder II. B. Beim Erhitzen von 2,4(oder 2,6)-Dichlor-3,5-diäthoxy-pyridin mit konz. Salzsäure auf 150–155° (SELL, Soc. 93, 2000). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). F: 83–84°; schmilzt wasserfrei bei 194–195° (unkorr.).

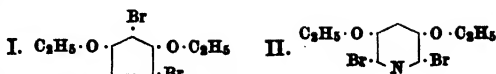


2,4(oder 2,6) - Dichlor - 3,5 - di -

äthoxy-pyridin $C_9H_9O_2NCl_2$, Formel III oder IV. B. Durch Einw. von Chlorwasser auf 3,5-Diäthoxy-pyridin in salzsaurer Lösung (SELL, Soc. 93, 1999). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 124° (unkorr.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Aceton. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht 2,4(oder 2,6)-Dichlor-3,5-dioxy-pyridin.

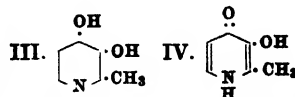


2.4(oder 2.6) - Dibrom - 3.5 - diäthoxy - pyridin $C_8H_8O_2NBr_2$, Formel I oder II. *B.* Durch Einw. von Bromwasser auf 3.5-Diäthoxy-pyridin in salzsaurer Lösung (SMILL, Soc. 93, 1999). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 141—142° (unkorr.). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

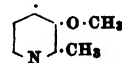


2. Dioxy-Verbindungen $C_8H_8O_2N$.

1. **3.4 - Dioxy - 2 - methyl - pyridin, β, γ - Dioxy - α - picolin** bzw. **3 - Oxy - 4 - oxo - 2 - methyl - 1.4 - dihydro - pyridin. 3 - Oxy - 2 - methyl - pyridon - (4)** $C_8H_8O_2N$, Formel III bzw. IV. *B.* Beim Kochen von 4-Oxy-3-methoxy-2-methyl-pyridin mit Jodwasserstoffsäure (PERATONER, TAMBURELLO, C. 1905 II, 681; G. 36 I, 55). — Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 250°. Im Vakuum unverändert sublimierbar. Löslich in Alkohol und Essigsäure. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid anfangs eine rote, bei Zusatz von mehr Eisenchlorid eine violette, schließlich eine blaue Färbung. — Hydrojodid. Blättchen. Leicht löslich in Wasser.

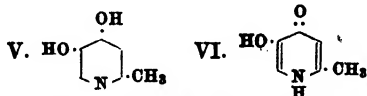


4 - Oxy - 3 - methoxy - 2 - methyl - pyridin (3 - Methoxy - 2 - methyl - pyridon - (4)) $C_8H_8O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Methoxy-2-methyl-pyridon-(4) durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak (PERATONER, TAMBURELLO, C. 1905 II, 681; G. 36 I, 54). — Nadeln (aus trockenem Aceton). *F*: 149°. Sublimiert im Vakuum. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 3.4-Dioxy-2-methyl-pyridin. — Gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung.



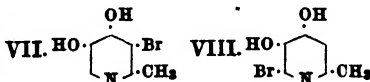
4 - Oxy - 3 - acetoxy - 2 - methyl - pyridin (3 - Acetoxy - 2 - methyl - pyridon - (4)) $C_8H_8O_2N = NC_2H_5(CH_3)(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von 3.4-Dioxy-2-methyl-pyridin mit Acetanhydrid (PERATONER, TAMBURELLO, C. 1905 II, 681; G. 36 I, 57). — Nadeln (aus Aceton). *F*: 204—205°. Sublimierbar.

2. **4.5-Dioxy-2-methyl-pyridin, γ, β' - Dioxy - α - picolin** bzw. **5 - Oxy - 4 - oxo - 2 - methyl - 1.4 - dihydro - pyridin, 5 - Oxy - 2 - methyl - pyridon - (4)** $C_8H_8O_2N$, Formel V bzw. VI. *B.* Aus Komenaminsäure (Syst. No. 3349) durch Erhitzen mit



3 Mol Phosphorpentachlorid bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Zinn und verd. Salzsäure (BELLMANN, J. pr. [2] 29, 14). — Wasserfreie Prismen oder Säulen mit 1 H_2O (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Löslich in Alkalilösungen und Alkalicarbonat-Lösungen, kristallisiert aus diesen Lösungen unverändert wieder aus. — Wird durch Kaliumpermanganat in alkal. Lösung zu Oxalsäure oxydiert. Beim Erhitzen mit überschüssiger rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 275° entstehen Ammoniak und α -Picolin(?). Liefert mit 1 Mol Brom in wäßr. Lösung 3(oder 6)-Brom-4.5-dioxy-2-methyl-pyridin und andere Produkte. Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 200° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser 4.5.6-Trichlor-2-trichlormethyl-pyridin (Bd. XX, S. 238) und 4-Chlor-5-oxy-pyridin-carbonsäure-(2). — Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. — $C_8H_8O_2N + HCl$. Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser. — $C_8H_8O_2N + H_3PO_4$. Warzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

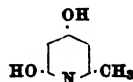
3(oder 6) - Brom - 4.5 - dioxy - 2 - methyl - pyridin (3(oder 6) - Brom - 5 - oxy - 2 - methyl - pyridon - (4)) $C_8H_7O_2NBr$, Formel VII oder VIII. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 4.5-Dioxy-2-methyl-pyridin in Wasser



(BELLMANN, J. pr. [2] 29, 18). — Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — Reduziert leicht ammoniakalische Silberlösung. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung.

3. **4.6 - Dioxy - 2 - methyl - pyridin, γ, α' - Dioxy - α - picolin**

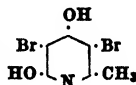
$C_8H_8O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von β -Acetamino-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 656) mit Natrium in Toluol (Höchster Farbw., D. R. P. 102894; *Frdl.* 5, 667). Durch Erwärmen von Triacetanurelacton (Bd. XVII, S. 442) mit konz. Ammoniak auf 100° (COLLIE, MYERS, Soc. 59, 617; 61, 723). Aus 4.6-Diäthoxy-2-methyl-pyridin beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure im Rohr (SEDGWICK, COLLIE, Soc. 67, 411). Aus 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin-carbonsäure-(5)-äthylester durch Erhitzen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder mit



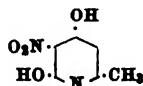
Salzsäure (KNOEVENAGEL, FRIES, *B.* 31, 772, 773). — Krystalle (aus Alkohol und Wasser). *F.*: ca. 330° (korr.) (C., M., *Soc.* 59, 617), 331° (korr.) (K., F.). Schwer löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin (K., F.). Sehr leicht löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak, leicht in verd. Salzsäure (K., F.). — Oxydation mit Kaliumpermanganat: S., C., *Soc.* 67, 412. Liefert mit Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin (C., M., *Soc.* 61, 724). Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure 4.6-Dioxy-5-oximino-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (Syst. No. 3237) (HESS, *B.* 32, 1985). Liefert beim Erwärmen mit 60%iger Salpetersäure 5-Nitro-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin (LAPWORTH, C., *Soc.* 71, 840). Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 120° 4.6-Dichlor-2-methyl-pyridin (C., M., *Soc.* 61, 726; S., C., *Soc.* 67, 408); beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 130° entsteht neben 4.6-Dichlor-2-methyl-pyridin 6(oder 4)-Chlor-4(oder 6)-oxy-2-methyl-pyridin (C., M., *Soc.* 61, 725). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin im Rohr erhält man 4-[β-Phenyl-hydrazino]-6-oxy-2-methyl-pyridin (S., C., *Soc.* 67, 411). — Gibt mit Eisenchlorid in verd. Lösung eine goldgelbe, in konz. Lösung eine orangefarbene bis blutrote Färbung (K., F.). — $KC_8H_8O_2N + C_2H_5O$. Krystalle (aus Alkohol) (K., F.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle. Erweicht bei ca. 86° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (K., F.).

4.6-Diäthoxy-2-methyl-pyridin $C_{10}H_{14}O_2N = NC_6H_3(CH_3)(O \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 4.6-Dichlor-2-methyl-pyridin durch Erwärmen mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (SEDEGWICK, COLLIE, *Soc.* 67, 411). — Süßlich riechendes Öl. *Kp.*: 238–240° (korr.). — $2C_{10}H_{14}O_2N + 2HCl + PtCl_4$.

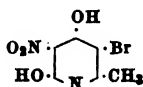
3.5-Dibrom-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin $C_8H_8O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin und Brom in Essigsäure (COLLIE, MYERS, *Soc.* 61, 724). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Essigsäure). *F.*: 226° (korr.).



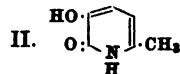
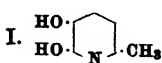
5-Nitro-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin $C_8H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 4.6-Dioxy-2-methyl-pyridin mit 60%iger Salpetersäure (LAPWORTH, COLLIE, *Soc.* 71, 840). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 320°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Gibt bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure je nach den Versuchsbedingungen 5-Amino-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin oder 4.5.6-Triox-2-methyl-pyridin. Liefert bei Einw. von Brom in Essigsäure 3-Brom-5-nitro-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin.



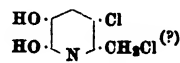
3-Brom-5-nitro-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin $C_8H_7O_4N_2Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Einw. von Brom auf 5-Nitro-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin in Essigsäure (LAPWORTH, COLLIE, *Soc.* 71, 841). — Nadeln (aus Wasser).



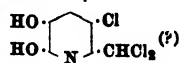
4. 5.6-Dioxy-2-methyl-pyridin, α,β'-Dioxy-α-picolin bezw. **5-Oxy-6-oxo-2-methyl-1.6-dihydro-pyridin, 5-Oxy-2-methyl-pyridon-(6)** $C_8H_8O_3N$, Formel I bezw. II.



3.2¹-Dichlor-5.6-dioxy-2-methyl-pyridin (?), **3-Chlor-5.6-dioxy-2-chlormethyl-pyridin (?)** (**3-Chlor-5-oxy-2-chlormethyl-pyridon-(6) (?)**) $C_8H_7O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (?) (Bd. X, S. 944) mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 130° (HOFFMANN, *B.* 22, 1269). Beim Behandeln von 3-Chlor-5.6-dioxy-2-dichlormethyl-pyridin (?) (s. u.) mit Zinkstaub und Ammoniak (H., *B.* 22, 1268). — Säulen mit $2H_2O$. *F.*: 193–194°. Leicht löslich in Wasser.



3.2¹3¹-Trichlor-5.6-dioxy-2-methyl-pyridin (?), **3-Chlor-5.6-dioxy-2-dichlormethyl-pyridin (?)** (**3-Chlor-5-oxy-2-dichlormethyl-pyridon-(6) (?)**) $C_8H_5O_3NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.2.4-Trichlor-cyclopentanol-(1)-on-(3)-carbonsäure-(1)-methylester (?) (Bd. X, S. 944) durch Erwärmen mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 80° (HOFFMANN, *B.* 22, 1267). — Prismen mit $4H_2O$ (aus Wasser). Verliert bei 80° $3H_2O$, den Rest allmählich bei 130–135°. *F.*: 193–194°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. Löst sich unzersetzt in warmer konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure. — Wird durch Kochen mit Kalilauge langsam zersetzt. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 340–350° entsteht Hexachlor-butadien-(1.3) (Bd. I, S. 250).



Diacetylderivat $C_{10}H_8O_4NCl_2 = NC_4H_4Cl(CHCl_2)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2(?)$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-5,6-dioxy-2-dichlormethyl-pyridin(?) mit Essigsäureanhydrid (HOFFMANN, *B.* 23, 1268). — Krystalle mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). *F.*: 184—185°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

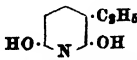
5. **2,6-Dioxy-3-methyl-pyridin**, α, α' -Dioxy- β -picolin $C_6H_6O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von α -Methyl-glutaconsäure-diäthylester mit konz. Ammoniak auf 100° (RUHEMANN, *Soc.* 63, 880). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 190—191° (Zers.). Löslich in siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkalien, sehr leicht in Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom β -Picolin. Gibt mit Bromwasser in salzsaurer Lösung 5,5-Dibrom-2,6-dioxy-3-methyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin (Syst. No. 3202) (*R.*, *B.* 26, 1560; 27, 1272).

6. **5,6-Dioxy-2(oder 3)-methyl-pyridin**, α, β' -Dioxy- α (oder β)-picolin $C_6H_6O_2N$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erhitzen von 5,6-Dioxy-2(oder 3)-methyl-pyridin-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt (FRIEST, *B.* 35, 1555). — Sublimiert in eisblumenartigen Flittern und Nadeln. *F.*: 201—202°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Soda-Lösung. — Reduziert Permanganat in sodaalkalischer Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung momentan. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoholischer und wäbriger Lösung eine intensiv blaue bzw. bei starker Verdünnung grüne Färbung; auf Zusatz von Soda-Lösung schlägt die Farbe in Rosa um.

7. **2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin**, α, α' -Dioxy- γ -picolin $C_6H_6O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der cis- β -Methyl-glutaconsäure (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 87, 1692). Aus β -Methyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester beim Kochen mit konz. Salzsäure (*R.*, *Th.*, *Soc.* 87, 1689) oder beim Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und Ansäuern der Lösung (*R.*, *Th.*, *Soc.* 87, 1693). Beim Kochen von 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit konz. Salzsäure (*R.*, *Th.*, *Soc.* 87, 1689). Aus 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril (Syst. No. 3349) oder 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin-dicarbonsäure-(3,5)-dinitril (Syst. No. 3364) durch Behandeln mit warmer 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, *C.* 1901 I, 822; vgl. GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* 1929, 1075). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser), Platten (aus absol. Alkohol). *F.*: 194° (*R.*, *Th.*), 193—194° (*Gr.*, *S.*). Kp_{745} : 305° (*R.*, *Th.*). Ziemlich leicht löslich in Wasser (*R.*, *Th.*). Leicht löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen (*R.*, *Th.*). — Färbt sich an der Luft allmählich blau (*R.*, *Th.*; vgl. *Gu.*, *C.* 1907 I, 459). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme sofort (*R.*, *Th.*). Liefert mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung 2,6-Dioxy-3-oximino-4-methyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridin (Syst. No. 3237) (*R.*, *Th.*). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rötlichviolette Färbung, die beim Kochen der Lösung verschwindet (*R.*, *Th.*). — Kupfersalz. Gelbbraune Krystalle (*Gu.*, *C.* 1907 I, 458). — $C_6H_6O_2N + HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser sofort zersetzt (*R.*, *Th.*).

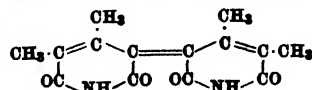
O,O-Dibenzoylderivat $C_{20}H_{14}O_4N = NC_6H_5(CH_2)(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Schütteln von 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 87, 1690). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 94°.

3. Dioxy-Verbindungen $C_7H_8O_2N$.

1. **2,6-Dioxy-3-äthyl-pyridin** $C_7H_8O_2N$, Formel III, III.  *B.* Durch Erhitzen von α -Äthyl-glutaconsäure-diäthylester mit konzentriertem wäbrigem Ammoniak im Rohr auf 100° (RUHEMANN, *Soc.* 63, 882). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 175° bis 176°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. Löst sich leicht in Alkalilauge und Ammoniak. — Wird in alkal. Lösung leicht oxydiert. Liefert bei Einw. von Eisenchlorid in wäbr. Lösung eine gelbe Verbindung $C_{14}H_{14}O_4N_2$, vielleicht Formel IV, die sich gegen 170° zersetzt, ohne zu schmelzen, und sich schwer in Alkohol löst.

2. **2,6-Dioxy-3,4-dimethyl-pyridin**, α, α' -Dioxy- β, γ -lutidin $C_8H_{10}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der α, β -Dimethyl-glutaconsäure unter 500 mm Druck (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 87, 1698). Aus α, β -Dimethyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und Ansäuern der Lösung (*R.*, *Th.*, *Soc.* 87, 1699) oder beim Kochen mit konz. Salzsäure, neben α, β -Di-

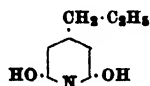
methyl-glutaconsäure (R., TH., Soc. 87, 1697). Aus β,γ -Dimethyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und Ansäuern der Lösung (R., TH., Soc. 87, 1701). Beim Kochen von 2,6-Dioxy-4,5-dimethyl-3-cyan-pyridin mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, C. 1907 I, 459; GIBSON, SIMONSEN, Soc. 1929, 1075). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (R., TH.), 191,5–192° (G.). Sublimiert (G.). Schwer löslich in Wasser (R., TH.), Alkohol und Äther (G.). Färbt sich beim Aufbewahren violett (G.). — Reduziert Permanganat und Goldchlorid (G.). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine Verbindung $C_{11}H_{11}O_4N_2$ (G.), vielleicht nebenstehender Formel, die in $CH_3-C \equiv C-C \equiv C-O-C \equiv C-CH_3$ Bd. IX, S. 996 als 1,2,3,6-Tetramethyl-4,5-dicyan- $\Delta^{2,4}$ -dihydrophthalsäure beschrieben ist. Gibt bei Behandlung mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung 2,6-Dioxo-5-oximino-3,4-dimethyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin (R., TH.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot (R., TH.). — $Cu(C_7H_5O_2N)_2$. Gelbbraun (G.). — $C_7H_5O_2N + HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser sofort hydrolysiert (R., TH.).



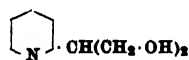
O,O-Dibenzoylderivat $C_{17}H_{11}O_4N = NC_6H_5(CH_2)_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Beim Schütteln von 2,6-Dioxy-3,4-dimethyl-pyridin mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1698). — Prismen (aus Eisessig). F: 179°.

4. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{11}O_2N$.

1. **2,6-Dioxy-4-propyl-pyridin** $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt nach GIBSON, SIMONSEN (Soc. 1929, 1075) der in Bd. II, S. 790 als Mononitril der β -Propyl-glutaconsäure beschriebenen Verbindung von GUARESCHI (C. 1902 II, 700; 1907 I, 459) zu.



2. **2-[β,β' -Dioxy-isopropyl]-pyridin, β -[α -Pyridyl]-trimethylenglykol, ω,ω -Bis-oxymethyl- α -picolin** $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von α -Picolin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 130–140°, neben anderen Produkten (KOENIGS, HAPPE, B. 35, 1344, 1347; LIPP, RICHARD, B. 37, 738, 739; L., ZIRNGIBL, B. 39, 1046). Aus 2-[β -Oxy-äthyl]-pyridin durch Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 135–140° (L., R., B. 37, 739). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 78° (L., R.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform, sehr schwer in Äther (K., H.; L., R.). Färbt sich an der Luft bräunlich (L., R.). — Spaltet bei der Destillation im Vakuum Wasser ab unter Bildung von 2-[α -Oxymethyl-vinyl]-pyridin (L., R.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Picolinsäure, mit Chromtrioxyd Picolinsäure und Ameisensäure (L., R.). Bei längerem Kochen mit Wasser entsteht β -[α -Pyridyl]-trimethylenoxyd (L., Z.). Beim Erhitzen von 2-[β,β' -Dioxy-isopropyl]-pyridin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 135–140° entsteht 2-[β,β',β'' -Trioxo-tert.-butyl]-pyridin (L., Z.). — $C_9H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 123–124° (L., R.). Leicht löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_9H_{11}O_2N + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle. F: 161° bis 162° (L., R.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 144–145° (K., H.), 138–139° (L., R.); zersetzt sich bei 142° (L., R.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (L., R.). — Pikrat $C_9H_{11}O_2N + C_6H_5O_2N_2$. Gelbe Prismen oder Nadeln. F: 108–110° (K., H.), 106,5–107,5° (L., R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L., R.).



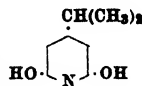
2-[β -Oxy- β' -acetoxy-isopropyl]-pyridin, β -[α -Pyridyl]-trimethylenglykol-monoacetat $C_{10}H_{13}O_4N = NC_6H_4 \cdot CH(CH_3 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 2-[β,β' -Dioxy-isopropyl]-pyridin und Acetylchlorid (LIPP, RICHARD, B. 37, 741). — Öl. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in verd. Mineralsäuren. — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 155–157° (unscharf).

2-[β,β' -Dibenzoyloxy-isopropyl]-pyridin, β -[α -Pyridyl]-trimethylenglykol-dibenzoyl $C_{25}H_{21}O_5N = NC_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus 2-[β,β' -Dioxy-isopropyl]-pyridin und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (LIPP, RICHARD, B. 37, 741). — Krystalle (aus Äther). F: 90–91°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther. Löst sich in Salzsäure. — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 112–114°. Unlöslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt.

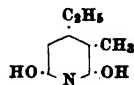
2-[β,β' -Dioxy-isopropyl]-pyridin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-[β,β' -dioxy-isopropyl]-pyridiniumhydroxyd $C_9H_{11}O_2N = (HO)(CH_2)NC_6H_4 \cdot CH(CH_3 \cdot OH)_2$. B. Das Jodid entsteht aus 2-[β,β' -Dioxy-isopropyl]-pyridin und Methyljodid (LIPP, RICHARD, B. 37, 740). — $C_9H_{11}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 97–98°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_9H_{11}O_2N \cdot Cl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 152°

bis 154°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_2H_5O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orange-roter Prismen oder Tafeln. Schmilzt wasserhaltig zwischen 83° und 150°, wasserfrei bei 142—145°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

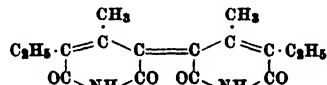
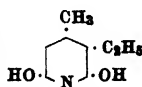
3. **2,6-Dioxy-4-isopropyl-pyridin** $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt nach GIBSON, SIMONSEN (Soc. 1929, 1075) der in Bd. II, S. 795 als Mononitril der β -Isopropyl-glutaconsäure beschriebenen (unreinen) Verbindung von GUARESCHI (C. 1907 I, 459) zu.



4. **2,6-Dioxy-3-methyl-4-äthyl-pyridin** $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt nach GIBSON, SIMONSEN (Soc. 1929, 1075) der in Bd. II, S. 795 als Mononitril der α -Methyl- β -äthyl-glutaconsäure beschriebenen Verbindung von GUARESCHI (C. 1907 I, 459) zu.

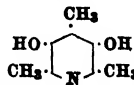


5. **2,6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-pyridin** $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der β -Methyl- α -äthyl-glutaconsäure unter 500 mm Druck (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1711). Aus β -Methyl- γ -äthyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester durch Kochen mit methylalkoholischer Kalilauge und Ansäuern der Lösung (R., TH., Soc. 87, 1713). Aus β -Methyl- α -äthyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester beim Kochen mit konz. Salzsäure (R., TH., Soc. 87, 1710). Beim Kochen von 2,6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester mit konz. Salzsäure (R., TH., Soc. 87, 1713). Aus 2,6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-3-cyan-pyridin durch Behandeln mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, C. 1907 I, 459; GIBSON, SIMONSEN, Soc. 1929, 1075). — Prismen (aus Alkohol). F: 175° (R., TH.), 175—176° (Gu.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (R., TH.). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine Verbindung $C_{16}H_{19}O_2N_2$ (Gu.), vielleicht nebenstehender Formel, die in Bd. IX, S. 996 als 3,6-Dimethyl-1,2-diäthyl-4,5-dicyan-4,4'-dihydrophthalsäure beschrieben ist. Gibt mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung 2,6-Dioxy-5-oximino-4-methyl-3-äthyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin (R., TH.). Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot (R., TH.). — $C_8H_{11}O_2N + HCl$. Prismen. Wird durch Wasser sofort zersetzt (R., TH.).



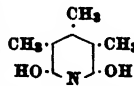
O.O-Dibenzoylderivat $C_{22}H_{19}O_4N = NC_6H_5(CH_2)_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Beim Schütteln von 2,6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-pyridin mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1710). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 87°.

6. **3,5-Dioxy-2,4,6-trimethyl-pyridin**, **3,5-Dioxy-kollidin** $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



3,5-Diäthoxy-2,4,6-trimethyl-pyridin $C_{12}H_{19}O_2N = NC_6H_5(CH_2)_3(O \cdot C_2H_5)_2$. B. Bei mehrtägigem Erhitzen von 3,5-Dibrom-2,4,6-trimethyl-pyridin mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (PFEIFFER, B. 20, 1350). — Nicht rein erhalten. Flüssig. Kp_{760} : 217—219°. — $2C_{12}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$.

7. **2,6-Dioxy-3,4,5-trimethyl-pyridin** $C_8H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der α, β, γ -Trimethyl-glutaconsäure unter 500 mm Druck (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1705). Aus α, β, γ -Trimethyl- γ -cyan-crotonsäure-äthylester oder aus α, β, γ -Trimethyl- α -cyan-glutaconsäure-diäthylester durch Kochen mit konz. Salzsäure, neben α, β, γ -Trimethyl-glutaconsäure (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1703). — Platten (aus Wasser). F: 180°. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung. — $C_8H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.



O.O-Dibenzoylderivat $C_{22}H_{19}O_4N = NC_6H_5(CH_2)_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Beim Schütteln von 2,6-Dioxy-3,4,5-trimethyl-pyridin mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1704). — Nadeln (aus Eisessig). F: 188°.

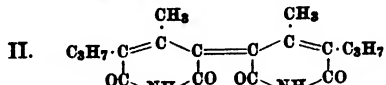
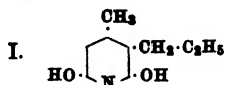
5. Dioxy-Verbindungen $C_8H_{13}O_2N$.

1. **2-[β, β' -Dioxy-tert.-butyl]-pyridin**, **β -Methyl- β -[α -pyridinyl]-trimethylenglykol** $C_8H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2-Äthyl-pyridin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 160°, neben anderen Produkten (LÖFFLER, GROSSE, B. 40, 1328). — Kp_{11} : 168—171°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Ist sehr hygroskopisch. — $C_8H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Krystalle. F: 125—126°. — $2C_8H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$



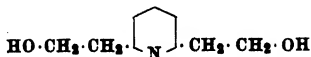
+ $3H_2O$. Rotbraune Krystalle. F: 153—155°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{12}H_{13}O_8N + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle. F: 116—117°.

2. **2,6-Dioxy-4-methyl-3-propyl-pyridin** $C_9H_{13}O_2N$, Formel I, bzw. desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt nach GIBSON, SIMONSEN (Soc. 1929, 1075) der in Bd. II,

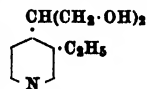


S. 798 als Mononitril der β -Methyl- α -propyl-glutaconsäure beschriebenen Verbindung von GUARESCHI (C. 1907 I, 459) zu. Die mit Eisenchlorid erhaltene Verbindung $C_{12}H_{23}O_4N_3$, vielleicht Formel II, ist in Bd. IX, S. 997 als 3,6-Dimethyl-1,2-dipropyl-4,5-cyan- Δ^{12} -dihydrophthalsäure beschrieben.

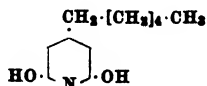
3. **2,6-Dioxy-2,6-didäthyl-pyridin, 2,6-Bis- $[\beta$ -oxy-äthyl]-pyridin** $C_9H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2,6-Dimethyl-pyridin mit 35%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 135—140°, neben 2-Methyl-6- $[\beta$ -oxy-äthyl]-pyridin (LÖFFLER, THIEL, B. 42, 133). — Krystalle (aus Chloroform + Äther). F: 73—74,5°. Kp_{15} : 185,5—186,5° (korr.). — Wird durch konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad zu Pyridin-dicarbonsäure-(2,6) oxydiert. — $C_9H_{13}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Blättchen. F: 141° bis 142°. — $2C_9H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 171—173°. — Pikrat $C_9H_{13}O_4N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133,5—134,5°.



6. **4,4'-Dioxy-3-äthyl-4-isopropyl-pyridin, 3-Äthyl-4- $[\beta$ -dioxy-isopropyl]-pyridin, β -[3-Äthyl-pyridyl-(4)]-trimethylenglykol** $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch 48-stdg. Erhitzen von 4-Methyl-3-äthyl-pyridin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Wasserbad (KOENIGS, B. 35, 1351). — Krystalle (aus Essigester). F: 102—103°. Schmilzt wasserhaltig gegen 58°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, Äther und Benzol. — Wird durch Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung zu Pyridin-dicarbonsäure-(3,4), durch Chromtrioxyd in schwefelsaurer Lösung zu 3-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(4) oxydiert. Bleibt beim Erhitzen mit Formaldehyd-Lösung unverändert. — $C_{10}H_{15}O_2N + HCl$. Täfelchen oder Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 122°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_{10}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Kryställchen. F: 170° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in verd. Salzsäure. — Pikrat. Krystalle (aus Essigester). F: 115—116°.



7. **2,6-Dioxy-4-n-hexyl-pyridin** $C_{11}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt nach GIBSON, SIMONSEN (Soc. 1929, 1075) der in Bd. II, S. 801 als Mononitril der β -n-Hexyl-glutaconsäure beschriebenen Verbindung von GUARESCHI (C. 1907 I, 459) zu.



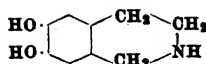
4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_9H_{11}O_2N$.

1. **Py-Dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-quinolin** $C_9H_{11}O_2N = C_8H_8 \begin{smallmatrix} C_2H_4(OH)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix}$.

Acetylderivat $C_{11}H_{13}O_4N$. B. Beim Erwärmen einer Lösung von 2,4-Dioxy-3-oximino-1,2,3,4-tetrahydro-quinolin in Eisessig mit Zinkstaub bis zur Entfärbung (BAYER, HOMOLKA, B. 16, 2217). — Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Löst sich in wenig Alkali mit violetter, in überschüssigem Alkali mit blauer Farbe. — Oxydiert sich im feuchten Zustande rasch zu einem violett-roten Farbstoff.

2. **6,7-Dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin** $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin

$C_{13}H_{17}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot N \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. B. Neben 2-Methyl-6,7-dimethoxy-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin aus 4,5-Dimethoxy-2-[β -methylamino-äthyl]-benzaldehyd (S. 170) beim Kochen mit verd. Natronlauge (PYMAN, *Soc.* 95, 1272). — Nadeln mit $\frac{1}{2} H_2O$ (aus Petroläther). F: 83—84° (korr.) (P., *Soc.* 95, 1273). Kp_{40} : 210° (korr.) (P., *Soc.* 95, 1746 Anm.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Petroläther, sehr leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln (P., *Soc.* 95, 1273). — Wird durch heiße verdünnte Chromsäure zu 4,5-Dimethoxy-2-[β -methylamino-äthyl]-benzaldehyd oxydiert (P., *Soc.* 95, 1746 Anm.). — Physiologisches Verhalten: DALE, LAIDLAW, *Soc.* 95, 1743. — $C_{13}H_{17}O_2N + HCl$. Krystallisiert aus wäßr. Aceton in gelben Nadeln mit 3 H_2O , die bei 59—60° (korr.) schmelzen, aus wäßr. Essigester in Nadeln mit $\frac{1}{2} H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 216—217° (korr.) (P., *Soc.* 95, 1273). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Aceton und heißem Essigester, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. — $C_{13}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$. Orangerote Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 147° (korr.); schwer löslich in Wasser und Alkohol (P., *Soc.* 95, 1274). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 159—160° (korr.) (P., *Soc.* 95, 1274).

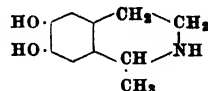
2-Äthyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin $C_{13}H_{19}O_2N =$

$(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot N \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$. B. Aus 4,5-Dimethoxy-2-[β -äthylamino-äthyl]-benzaldehyd (S. 171) beim Kochen mit verd. Natronlauge, neben 2-Äthyl-6,7-dimethoxy-1-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin (PYMAN, *Soc.* 95, 1746). — Nadeln (aus Petroläther). F: 34—35° (korr.). Kp_{17} : 218° (korr.). Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in siedendem Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln. — $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$. Nadeln (aus feuchtem Essigester). F: 237—239° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

2-Propyl-6,7-dimethoxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin $C_{14}H_{21}O_2N =$

$(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_3H_7 \end{smallmatrix}$. Gelbliches Öl (PYMAN, *Soc.* 95, 1748). — $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$. Nadeln mit $\frac{1}{2} H_2O$ (aus wäßr. Aceton). Verliert das Krystallwasser bei 150° noch nicht vollständig. F: 224° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

2. **6,7-Dioxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin** $C_{10}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



6,7-Dimethoxy-1,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin,

Pektenin $C_{13}H_{19}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 - CH_2 \\ CH(CH_3) \cdot N \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, KUFFNER, *B.* 63 [1929], 2242. — V. In der Kaktee *Cereus Pecten aboriginum* Engelm. (HEYL, *Ar.* 239, 460). — Schwach bräunliche, sirupöse Flüssigkeit von eigentümlich narkotischem Geruch (HEYL). Löslich in Wasser und Äther (HEYL). — Physiologische Wirkung: HEFFTER, *Ar.* 239, 462; MOGILEWA, *Ar. Pth.* 49, 151. — Färbt sich beim Betupfen mit konz. Salpetersäure zuerst braungelb, dann gelbrot (HEYL). Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von konz. Salpetersäure an der Einlaufstelle grün, beim Umrühren schlägt die Farbe in Gelbrod um (HEYL). — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (HEYL). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (HEYL).

5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

1. **2,3-Dioxy-indolentin** $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(OH) \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot OH \\ \backslash \end{smallmatrix}$ bzw. **2,3-Dioxy-indol** $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(OH) \\ NH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot OH \\ \backslash \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit Dioxindol, Syst. No. 3239.

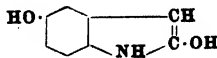
2,3-Dibenzoyloxy-indolenin $C_{22}H_{15}O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \\ N \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \backslash \end{smallmatrix}$.

Eine Verbindung, der von HELLER (*B.* 37, 947) diese Konstitution zugeschrieben wurde, s. bei Dioxindol, Syst. No. 3239.

1.2.3-Trioxo-indol $C_8H_5O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \diagup \\ N(OH) \end{smallmatrix} C \cdot OH$ ist desmotrop mit 1.3-Dioxy-2-oxo-indolin, Syst. No. 3239.

2. 2.5-Dioxy-indol $C_8H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Schweflige Säure-mono- [1-methyl-5-äthoxy-indolyl- (2)-ester], 1-Methyl-5-äthoxy-oxindolschweflige Säure $C_{11}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} C \cdot O \cdot SO_2H$. Diese Formel wurde zeitweise (vgl. HINSBERG, B. 41, 1368) der 1-Methyl-5-äthoxy-indol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3380) zugeschrieben.



2. Dioxy-Verbindungen $C_8H_5O_2N$.

1. 2.3-Dioxy-3.4-dihydro-chinolin (3-Oxy-3.4-dihydro-carbostyrl)

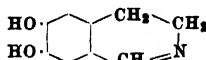
$C_8H_5O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH \cdot OH \\ \diagup \\ N = C \cdot OH \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 3-Oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Syst. No. 3239.

2. 2.4-Dioxy-3.4-dihydro-chinolin (4-Oxy-3.4-dihydro-carbostyrl)

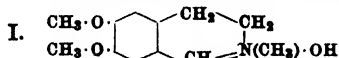
$C_8H_5O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_2 \\ \diagup \\ N = C \cdot OH \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Syst. No. 3239.

3. 6.7-Dioxy-3.4-dihydro-isochinolin $C_8H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel.

6.7-Dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolin $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagup \\ CH = N \end{smallmatrix}$. B. Beim Erwärmen von Py-Tetrahydro-papaverin oder N-Benzoyl-Py-tetrahydro-papaverin (Syst. No. 3176) mit Braunstein und Schwefelsäure auf dem Dampfbad (PYMAN, Soc. 95, 1617, 1752). — Zähes, gelbes Öl mit schwacher, blauer Fluorescenz. Kp_m : 205—208° (korr.); leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther (P., Soc. 95, 1618). — Physiologisches Verhalten: DALE, LAIDLAW, Soc. 95, 1743. — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$. Gelbliche Nadeln mit 3 H_2O (aus wäbr. Aceton). F: 72—75° (korr.); schmilzt wasserfrei bei 208° (korr.; Zers.); sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton; die verd. Lösungen fluorescieren blau (P., Soc. 95, 1618). — Pikrat. Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 206—208° (korr.) (P., Soc. 95, 1619), 201—203° (SPÄTH, POLGAR, M. 51 [1929], 196).



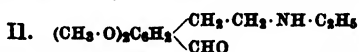
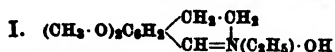
Hydroxymethylat, 2-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolinium-hydroxyd bzw. **4.5-Dimethoxy-2-[β-methylamino-äthyl]-benzaldehyd** $C_{12}H_{17}O_2N$, Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. B. Bei der Oxydation von 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin



(S. 169) mit kalter verdünnter Chromsäure (PYMAN, Soc. 95, 1746 Anm.). Die Halogenide erhält man aus 6.7-Dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolin durch Behandeln mit Methylhalogeniden (P., Soc. 95, 1618). Das Sulfat entsteht beim Erwärmen von d-Laudanosin (S. 210) mit Braunstein und Schwefelsäure auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (P., Soc. 95, 1269). — Nadeln (aus Aceton). F: 123—124° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln und in Wasser; die Lösung in Wasser reagiert stark alkalisch (P., Soc. 95, 1271). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100° (P., Soc. 95, 1271). Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (P., Soc. 95, 1272). Das Chlorid kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von Natronlauge unter Bildung von Bis-[4.5-dimethoxy-2-(β-methylamino-äthyl)-benzal]-aceton (P., Soc. 95, 1274). Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf das Chlorid in Wasser entsteht 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-cyan-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (P., Soc. 95, 1272). — Physiologische Wirkung: DALE, LAIDLAW, Soc. 95, 1743. — Chlorid $C_{12}H_{17}O_2N \cdot Cl$. Gelbe Nadeln mit $3\frac{1}{2}H_2O$ (aus wäbr. Aceton). F: 61—62° (korr.); schmilzt wasserfrei bei 186° (korr.) unter Zersetzung (P., Soc. 95, 1271, 1619). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in anderen organischen Lösungsmitteln; die wäbrige und die alkoholische Lösung sind gelb und zeigen beim Verdünnen blaue Fluorescenz (P., Soc. 95, 1271). — Bromid $C_{12}H_{17}O_2N \cdot Br$.

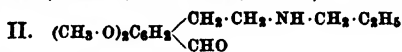
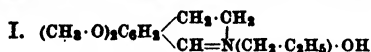
Gelbe Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$ (aus feuchtem Aceton). Sintert bei $87-90^\circ$ (korr.); schmilzt wasserfrei bei 195° (korr.) (P., Soc. 95, 1271, 1619). — $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (korr.) (P., Soc. 95, 1271). Fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169° bis 170° (korr.) (P., Soc. 95, 1272).

Hydroxyäthylat, 2-Äthyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bzw. **4.5-Dimethoxy-2-[β -äthylamino-äthyl]-benzaldehyd** $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — B. Das Sulfat entsteht aus N-Äthyl-Py-tetrahydro-papaverin durch Oxydation mit Braunstein und verd. Schwefelsäure (PYMAN, Soc. 95, 1745). — Öl. — Gibt beim Kochen mit



verd. Natronlauge 2-Äthyl-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin und 2-Äthyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (P., Soc. 95, 1746). — Physiologische Wirkung: DALLÉ, LAIDLAW, Soc. 95, 1743. — Chlorid $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{Cl}$. Gelbe Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$ (aus 1 Tl. Alkohol + 9 Tln. Essigester). F: $91-92^\circ$ (korr.); zersetzt sich nach dem Trocknen bei 100° bei ca. 190° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; die gelben verdünnten Lösungen fluorescieren blau. — $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$. Braune Nadeln (aus Alkohol). F: $138-139^\circ$ (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. — Pikrat. Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: $139-140^\circ$ (korr.).

Hydroxypropylat, 3-Propyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd bzw. **4.5-Dimethoxy-2-[β -propylamino-äthyl]-benzaldehyd** $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$, Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — B. Das Sulfat entsteht aus N-Propyl-Py-tetrahydro-papaverin durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure (PYMAN, Soc. 95, 1747). — Öl. —

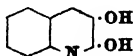


Chlorid $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{Cl}$. Gelbe Nadeln mit $2\text{H}_2\text{O}$ (aus 1 Tl. Alkohol + 9 Tln. Essigester). F: $78-79^\circ$ (korr.). Geht beim Trocknen in ein zerfließliches Harz über. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe; die verdünnte wäßrige Lösung fluoresciert blau. — Pikrat $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: $148-149^\circ$ (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

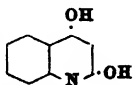
6. Dioxy-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-11}\text{O}_2\text{N}$.

1. Dioxy-Verbindungen $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$.

1. **2.3-Dioxy-chinolin, 3-Oxy-carbostyryl** $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Neben einem oberhalb 300° schmelzenden Produkt beim Erhitzen von 3-Chlor-2-oxy-chinolin mit Kaliumhydroxyd auf 200° (FRIEDLAENDER, WEINBERG, B. 15, 2681; vgl. MADELUNG, B. 45 [1912], 3522, 3526). — Prismen (aus Alkohol). F: $257-258^\circ$ (M.). Fast unlöslich in Toluol, Benzol und Äther, löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser (M.). Löslich in Alkalilauge und konz. Salzsäure; scheidet sich aus der Lösung in konz. Salzsäure beim Verdünnen wieder ab (M.). — Einw. von Phosphorpentachlorid + Phosphoroxychlorid bei 140° : M. — Gibt mit Eisenchlorid in verd. Lösung eine grünlich blauschwarze Färbung, in konz. Lösung erhält man mit wenig Eisenchlorid einen violetten, in Wasser unlöslichen Niederschlag (M.; vgl. F., W.).



2. **2.4-Dioxy-chinolin, 4-Oxy-carbostyryl, 2-Oxy-kynurin** $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 2-Nitro-benzoylmalonsäure-diäthylester mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad (BISCHOFF, B. 22, 387; A. 251, 376). Neben N,N-Diacetyl-anthranilsäure-methylester bei der Einw. von Essigester und Natrium auf Anthranilsäuremethylester auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (ERDMANN, B. 32, 3570). Aus N-Acetyl-anthranilsäure durch Erhitzen der Salze mit wasserfreiem Alkali oder Erdalkali über 150° (BASF, D.R.P. 117167; C. 1901 I, 236; Frdl. 6, 1224) oder beim Kochen des Äthylesters mit Natrium in wasserfreiem Toluol (CAMPS, Ar. 237, 690; Höchster Farbw., D.R.P. 102894; C. 1899 II, 462; Frdl. 5, 666). Durch Kochen von 2-Carbäthoxyamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, Ar. 239, 601). Beim Erhitzen



von 2-Amino-phenylpropionsäure mit konz. Schwefelsäure auf 145° (BAEYER, BLOEM, B. 15, 2151). Neben 2,4-Dioxy-chinolin und anderen Produkten beim Schmelzen von 4-Chlor-2-oxy-chinolin oder von 4-Brom-2-oxy-chinolin mit Kaliumhydroxyd bei 200° (FRIEDLAENDER, WEINBERG, B. 15, 2682, 2684). Bei der Reduktion von 2,3,4-Trioxy-chinolin mit rotem Phosphor und siedender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (HELLER, TISCHNER, B. 42, 4566). Aus 4-Anilino-2-oxy-chinolin beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd oder besser beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf $180-200^\circ$ (NIEDMENTOWSKI, B.

40, 4287). Durch Reduktion von Homoanthroxansäure $C_8H_7\langle\begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ O(CH_2\cdot CO_2H) \end{smallmatrix}\rangle O$ (Syst. No. 4308) mit Ferrosulfat und Ammoniak bei Zimmertemperatur, mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (H., T., B. 42, 4563).

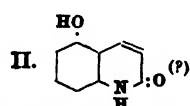
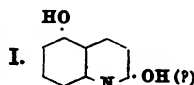
Krystalle (aus Alkohol, Eisessig, verd. Salzsäure oder alkoh. Salzsäure). F: 355° (NIEDMENTOWSKI, B. 40, 4288). Sublimiert bei weiterem Erhitzen fast unzersetzt (BAEYER, BLOEM, B. 15, 2151; ERDMANN, B. 22, 3571; HELLER, TISCHNER, B. 42, 4558). Unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (BAEY., BL.; N.), schwer löslich in siedendem Alkohol (BAEY., BL.; H., T.), siedendem Eisessig und Nitrobenzol (H., T.). Löslich in konz. Salzsäure und konz. Schwefelsäure; fällt beim Verdünnen der Lösungen wieder aus (BAEY., BL.). Leicht löslich in alkoh. Salzsäure, löslich in Natriumcarbonat-Lösung, unlöslich in Natriumacetat-Lösung (BAEY., BL.). — Die Lösung in Ammoniak färbt sich an der Luft blau; aus der Lösung in alkoh. Ammoniak scheiden sich bei Luftzutritt kupferglänzende, schwer lösliche Krystalle ab, die sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauvioletter Farbe lösen; die Färbung geht nach kurzer Zeit, schneller beim Erwärmen in ein schmutziges Braun über (FRIEDLAENDER, WEINBERG, B. 15, 2683; vgl. BISCHOFF, A. 251, 383). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure eine (nicht näher beschriebene) 5-Nitro-4,6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(2 oder 3) (BL., B. 22, 388; A. 251, 384). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf $135-140^\circ$ 2,4-Dichlor-chinolin (BAEY., BL.; F., W.). Reagiert mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung unter Bildung von 2,4-Dioxy-3-oximino-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3237) (BAEY., HOMOLKA, B. 16, 2216; vgl. BL., A. 251, 381). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin erhält man 4(oder 2)-Oxy-2(oder 4)-benzoyloxy-chinolin (H., T.). — Verwendung für die Herstellung von Azofarbstoffen: BASF, D.R.P. 165327; C. 1906 I, 109; *Frdl.* 8, 718; BAYER & Co., D.R.P. 208498; C. 1909 I, 1368; *Frdl.* 9, 343. — $NaC_8H_6O_2N + 4H_2O$. Blättchen (H., T.). Verwittert an der Luft. — $AgC_8H_6O_2N$. Nadeln (BAEY., BL.). Ist gegen Licht und Wärme sehr beständig (F., W.). — $C_8H_6O_2N + HCl$. Nadeln (aus konz. Salzsäure) (H., T.). Leicht löslich in Alkohol. Wird durch absol. Alkohol, schneller durch Wasser hydrolysiert. Gibt schon beim Aufbewahren an feuchter Luft den Chlorwasserstoff quantitativ ab.

4-Oxy-2-äthoxy-chinolin, 4-Oxy-carbostyryl-äthyläther, 2-Äthoxy-kynurin $C_{11}H_{11}O_2N = NC_6H_4(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 2-Nitro-benzoylmaleonsäure-diäthylester mit Zinn und wäbrig-alkoholischer Salzsäure (BISCHOFF, B. 22, 387; A. 251, 378). — Nadeln. F: 228° .

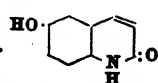
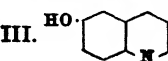
4(oder 2)-Oxy-2(oder 4)-benzoyloxy-chinolin $C_{16}H_{11}O_2N = NC_6H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 2,4-Dioxy-chinolin und Benzoylchlorid in Pyridin (HELLER, TISCHNER, B. 42, 4564). — Nadeln (aus Benzol). F: ca. 220° . Ziemlich leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol und Ligroin. — Wird durch 10%ige Natronlauge schon in der Kälte verseift.

2-Oxy-4-methoxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-oxy-4-methoxy-chinoliniumhydroxyd $C_{11}H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_2$. Als Chlorid $(Cl)(CH_3)NC_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_2$ kann das Hydrochlorid des 1-Methyl-4-methoxy-chinolons-(2) (Syst. No. 3239) aufgefaßt werden.

3. 2(?)-5-Dioxy-chinolin bzw. 5-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin(?) $C_8H_7O_2N$. Formel I bzw. II, 5-Oxy-carbostyryl(?). B. Beim Schmelzen von Chinolin-sulfonsäure-(5) oder von 5-Oxy-chinolin mit Kaliumhydroxyd (LELLMANN, B. 20, 2174, 2175; vgl. DIAMANT, M. 16, 761). — Grünlichbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Färbt sich von 260° an allmählich braun, ist aber bei 320° noch nicht geschmolzen; ziemlich schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln (L.). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Ist an trockener Luft haltbar; wird durch Wasser sofort hydrolysiert (L.).

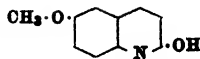


4. 2,6-Dioxy-chinolin bzw. 6-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin $C_8H_7O_2N$. Formel III bzw. IV, 6-Oxy-carbostyryl. B. Durch Erhitzen von 6-Amino-3-oxy-zimtsäure mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° (GATTERMANN, B. 27, 1936; BAYER & Co., D.R.P.

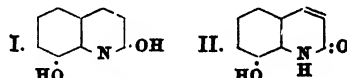


82445; *Frdl.* 4, 60). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Soda-Lösung, löslich in Alkalilauge.

2-Oxy-6-methoxy-chinolin, 6-Methoxy-carbostyryl $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge bei der Reduktion von β -Oxy- β -[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-propionsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (EICHENGRÜN, EINHORN, *A.* 262, 177). Aus 4-Oxy-6-methoxy-hydrocarbostyryl (Syst. No. 3240) beim Kochen mit Wasser, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder am besten bei der Einw. von stark verdünnter Säure oder Kalilauge (EICH., *EIN.*). — Gelbe oder braune Krystalle (aus Essigester). Rhombisch (bisphenoidisch?) (EICH., *EIN.*; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 756). F: 218—219°. Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Benzol und Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform und Essigester. — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich bei Siedetemperatur gelbrot.

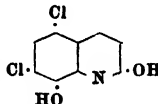


5. 2,8-Dioxy-chinolin bzw. **8-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin** $C_9H_7O_2N$, Formel I bzw. II, **8-Oxy-carbostyryl**. *B.* Durch Schmelzen von 8-Oxy-chinolin mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser (DIAMANT, *M.* 16, 761). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 260° unter Zersetzung, wobei ein kleiner Teil unzersetzt sublimiert. Auch in der Siedehitze sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, etwas leichter löslich in siedendem Amylalkohol. Leicht löslich in Borax-Lösung. — Die Lösungen in Alkalilauge färben sich an der Luft sofort tiefbraun und scheiden bei längerem Aufbewahren harzige Produkte ab. Wird durch Kaliumpermanganat in siedender schwach alkalischer Lösung zu 6-Oxy-pyridin-dicarbonsäure-(2,3) oxydiert. Liefert beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser auf 380° 2,8-x-Trioxychinolin. Beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid erhält man auch in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat 2-Oxy-8-acetoxy-chinolin (s. u.). — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine schmutzig grüne Färbung, die auf Zusatz von Soda-Lösung in Rot übergeht. — $C_9H_7O_2N + HCl + H_2O$. Blättchen und Nadeln (aus konz. Salzsäure). Spaltet beim Erhitzen auf 100° sowie bei der Einw. von Wasser Salzsäure ab.



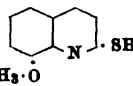
2-Oxy-8-acetoxy-chinolin, 8-Acetoxy-carbostyryl $C_{11}H_9O_3N = NC_6H_4(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Eisessig). F: 244—247° (DIAMANT, *M.* 16, 765). Leicht löslich in siedendem Amylalkohol. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung keine Färbung.

5,7-Dichlor-2,8-dioxy-chinolin, 5,7-Dichlor-8-oxy-carbostyryl $C_9H_5O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von 5,7,7-Trichlor-8-oxo-7,8-dihydro-chinolin mit Methanol (HEBE BRAND, *B.* 21, 2978, 2986). Durch Erhitzen des Äthyläthers (s. u.) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110—120° (H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 278°. Aus Methanol erhält man methanolhaltige Nadeln, die an der Luft verwittern.



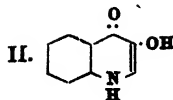
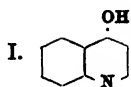
5,7-Dichlor-8-oxy-2-äthoxy-chinolin, 5,7-Dichlor-8-oxy-carbostyryl-äthyläther $C_{11}H_9O_3NCl_2 = NC_6H_4(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* In geringer Menge neben anderen Produkten beim Kochen von 5,7,7-Trichlor-8-oxo-7,8-dihydro-chinolin mit Alkohol (HEBE BRAND, *B.* 21, 2985). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 150—151°. In der Hitze leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure; fällt beim Verdünnen der Lösung wieder aus. Löslich in heißer alkoholischer Natronlauge. Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 110—120° in 5,7-Dichlor-2,8-dioxy-chinolin und Äthylchlorid gespalten.

8-Methoxy-2-mercapto-chinolin, 8-Methoxy-thiocarbostyryl $C_{10}H_9ONS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-8-methoxy-chinolin und Kaliumhydrosulfid in Alkohol bei 150—160° (O. FISCHER, *B.* 35, 3681). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 211°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Chloroform.

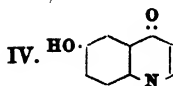
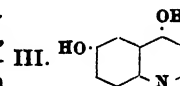


6. 2,8-Dioxy-chinolin bzw. **x-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin** $C_9H_7O_2N = NC_6H_4(OH)_2$ bzw. $HNC_6H_4(:O) \cdot OH$, **x-Oxy-carbostyryl**. *B.* Neben 2,4-Dioxy-chinolin und anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Chlor-2-oxy-chinolin oder von 4-Brom-2-oxy-chinolin mit Kaliumhydroxyd auf 200° (FRIEDLAENDER, WEINBERG, *B.* 15, 2682, 2684). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 189°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Reagiert mit Phosphorpentachlorid unter Bildung von 2-Chlor-x-oxy-chinolin. — $AgC_9H_6O_2N$. Krystallinisch. Unlöslich in Wasser. Sehr beständig.

7. **3.4-Dioxy-chinolin** bzw. **3-Oxy-4-oxo-1.4-dihydro-chinolin** $C_8H_7O_2N$, Formel I bzw. II, **3-Oxy-kynurin**. B. Durch Erhitzen von 3.4-Dibrom-chinolin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 50, 236). — Blättchen. F: ca. 340°.

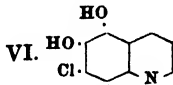
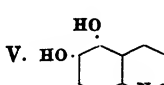


8. **4.6-Dioxy-chinolin** bzw. **6-Oxy-4-oxo-1.4-dihydro-chinolin** $C_8H_7O_2N$, Formel III bzw. IV, **6-Oxy-kynurin**. B. Durch Erhitzen von 4-Chlor-6-methoxy-chinolin mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 140° und Behandeln des öligen (nicht näher untersuchten) 4.6-Dimethoxy-chinolins mit konz. Salzsäure im Rohr bei 190° (HIRSCH, *M.* 17, 338). — Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei 100° citronengelb, bei 230° braun und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wird beim Aufbewahren an der Luft gelblich. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol. Löslich in Salzsäure. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine kirschrote Färbung, die auf Zusatz von verd. Natriumcarbonat-Lösung verbleibt. — $C_8H_7O_2N + HCl + AuCl_3$. Rötlichgelbe Nadeln. Färbt sich beim Erhitzen dunkel. Ist bei 305° noch nicht geschmolzen. Wird durch Wasser oder verd. Salzsäure leicht zersetzt.

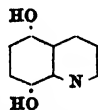


9. **5.6-Dioxy-chinolin** $C_8H_7O_2N$, Formel V.

7.8-Dichlor-5.6-dioxy-chinolin $C_8H_5O_2NCl_2$, Formel VI. B. Durch Reduktion von 7.8-Dichlor-chinolin-chinon-(5.6) (Syst. No. 3222) mit Zinnchlorür in absol. Alkohol (ZINKE, WIEDERHOLD, *A.* 290, 368). — Rotes Pulver. Sublimiert von 150° an unter teilweiser Zersetzung. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $C_8H_5O_2NCl_2 + HCl + H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 170° (Zers.). Wird durch Wasser hydrolysiert.

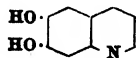


10. **5.8-Dioxy-chinolin** $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von Chinolinchinon-(5.8) (Syst. No. 3222) mit Schwefeldioxyd in alkoh. Lösung (O. FISCHER, RENOUF, *B.* 17, 1645). Durch Erhitzen von 8-Oxy-chinolin-sulfonsäure-(5) mit Kaliumhydroxyd über 250° (CLAUS, POSSELT, *J. pr.* [2] 41, 40). — Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich oberhalb 270°, ohne zu schmelzen (C., P.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Chloroform (C., P.). Leicht löslich in Säuren (C., P.). — Zersetzt sich in wäbr. Lösung besonders in der Wärme unter Abscheidung brauner, amorpher Massen (F., R.). Die konzentrierte alkoholische Lösung gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid in der Kälte Chinolinchinon-(5.8) (F., R.). Beim Aufbewahren der alkoh. Lösung in Gegenwart von Anilin an der Luft erhält man 6(oder 7)-Anilino-chinolinchinon-(5.8) (Syst. No. 3427) (F., R.). — Die Salze sind beständig (F., R.). — Sulfat. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 220° (F., R.). Schwer löslich in Wasser.



11. **6.7-Dioxy-chinolin** $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.

6.7(P)-Dimethoxy-chinolin $C_{11}H_{11}O_2N = NC_6H_4(OCH_3)_2$. B. Beim Erhitzen des Zinnchlorid-Doppelsalzes der 6-Amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 8, 343). — Öl. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — $C_{11}H_{11}O_2N + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_{11}H_{11}O_2N + H_2Cr_2O_7$. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft und am Licht dunkel. — $2C_{11}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbes Pulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{11}O_2N + C_6H_5O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich von 235° an allmählich dunkel; F: 257° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol.



12. **7.α-Dioxy-chinolin** $C_8H_7O_2N = NC_6H_4(OH)_2$. B. Durch Erhitzen von Chinolin-carbonsäure-(6)-sulfonsäure-(7) mit Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd auf 275° (EDINGER, BÜHLER, *B.* 42, 3418). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 280° braun. F: 321°. Ist im Vakuum unzerstört sublimierbar. Die Lösung in Alkalilösungen fluoresciert intensiv blaugrün.

13. **α.α-Dioxy-chinolin vom Schmelzpunkt 130–136°** $C_8H_7O_2N = NC_6H_4(OH)_2$. B. Durch Erhitzen von α-Chinolindisulfonsäure (Syst. No. 3379) mit der 5-fachen Menge Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd auf 280° (LA COSTE, VALEUR, *B.* 19, 997; 20, 1820; D. R. P. 29920; *Frdl.* 1, 185). — Krystalle (aus Benzol). F: 130–136° (LA C., V., *B.* 20, 1821), 143° (LA C., D. R. P. 29920). Färbt sich an der Luft rasch gelb bis rot (LA C., V., *B.* 20, 1820). Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Chloro-

form und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilauge (LA C., V., B. 20, 1820). — Liefert bei längerem Erhitzen mit der berechneten Menge Methyljodid in Äther im Rohr auf 100° das Jodmethylat des *x,x*-Dimethoxy-chinolins (s. u.); beim Kochen mit Methyljodid und Methanol erhält man je nach den Reaktionsbedingungen den Monomethyläther (s. u.) oder den Dimethyläther (s. u.) (LA C., V., B. 20, 1823, 1824). Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid im Rohr auf 180° ein Monoacetylderivat (s. u.), beim Kochen mit Benzoylchlorid ein Dibenzoylderivat (s. u.) (LA C., V., B. 20, 1822). — $C_9H_7O_2N + HCl + H_2O$. Gelbe Krystalle. F: 254° bis 256° (Zers.) (LA C., V., B. 20, 1821). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Schwer löslich in Säuren. — $2C_9H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, krystalliner Niederschlag (LA C., V., B. 20, 1821). Unlöslich in allen Lösungsmitteln. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Platin. — Pikrat $C_9H_7O_2N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 227—237° (Zers.) (LA C., V., B. 20, 1821). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

x-Oxy-x-methoxy-chinolin $C_{10}H_9O_2N = NC_6H_5(OH) \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Erwärmen des Hydrochlorids des bei 130—136° schmelzenden *x,x*-Dioxy-chinolins mit Methyljodid in Gegenwart der berechneten Menge methylalkoholischer Kalilauge (LA COSTE, VALEUR, B. 20, 1823). — Dickes, gelbbraunes Öl. Färbt sich an der Luft dunkler. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform und heißem Wasser. Löslich in konz. Alkalilauge. — $C_{10}H_9O_2N + HCl + H_2O$. Gelbe Krystalle. F: 255—259° (unter teilweiser Zersetzung). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Äther und Benzol. Aus der konz. Lösung in äther. Salzsäure kristallisieren wasserfreie gelbe Nadeln, die beim Aufbewahren 1 Mol Wasser aufnehmen. — $2C_{10}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln. Fast unlöslich in Wasser. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser. — Pikrat $C_{10}H_9O_2N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 221—226°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Benzol.

***x,x*-Dimethoxy-chinolin** $C_{11}H_{11}O_2N = NC_6H_5(O \cdot CH_3)_2$. B. Aus dem Hydrochlorid des bei 130—136° schmelzenden *x,x*-Dioxy-chinolins durch Einw. von Methyljodid in Gegenwart von Kaliumhydroxyd in sehr wenig Methanol (LA COSTE, VALEUR, B. 20, 1824). — Gelbbraunes Öl. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Ist an der Luft ziemlich beständig. — Gibt beim Erhitzen mit der berechneten Menge Methyljodid in Äther im Rohr auf 100° das Jodmethylat (s. u.). — $C_{11}H_{11}O_2N + HCl + H_2O$. Hellgelbe Krystalle. F: 262—266°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — $2C_{11}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Dunkelrote Krystalle. — Pikrat $C_{11}H_{11}O_2N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 102—104°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther.

x-Oxy-x-acetoxy-chinolin $C_{11}H_9O_3N = NC_6H_5(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus dem Hydrochlorid des bei 130—136° schmelzenden *x,x*-Dioxy-chinolins durch Erhitzen mit überschüssigem Acetylchlorid im Rohr auf 180° (LA COSTE, VALEUR, B. 20, 1822). — Nadeln (aus Wasser). F: 115—117°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

***x,x*-Dibenzoyloxy-chinolin** $C_{23}H_{15}O_4N = NC_6H_5(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Beim Kochen des Hydrochlorids des bei 130—136° schmelzenden *x,x*-Dioxy-chinolins mit Benzoylchlorid (LA COSTE, VALEUR, B. 20, 1822). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130—134°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Unlöslich in Alkalilauge.

***x,x*-Dimethoxy-chinolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-x,x-dimethoxy-chinoliniumhydroxyd** $C_9H_{15}O_3N = (HO)(CH_3)NC_6H_5(O \cdot CH_3)_2$. B. Das Jodid erhält man aus dem bei 130—136° schmelzenden *x,x*-Dioxy-chinolin oder aus seinem Dimethyläther (s. o.) bei 18-stdg. Erhitzen der äther. Lösung mit der berechneten Menge Methyljodid im Rohr auf 100° (LA COSTE, VALEUR, B. 20, 1826). — Jodid $C_9H_{15}O_3N \cdot I$. Braune Tafeln (aus Wasser). F: 210—212°. Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform, leicht löslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren und Alkalilauge. — Verbindungen des Jodids mit dem bei 130—136° schmelzenden *x,x*-Dioxy-chinolin $C_{11}H_{11}O_2N \cdot I + C_6H_7O_2N$. Karmoisinrote Nadeln (aus Alkohol). F: 207°. — $4C_{11}H_{11}O_2N \cdot I + C_6H_7O_2N$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

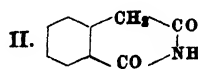
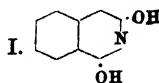
14. ***x,x*-Dioxy-chinolin vom Schmelzpunkt 68°** $C_9H_7O_2N = NC_6H_5(OH)_2$. B. Durch Erhitzen von β -Chinolindisulfonsäure (Syst. No. 3379) mit der 5-fachen Menge Kaliumhydroxyd auf 250—255° oder mit Natriumhydroxyd auf 280° (LA COSTE, VALEUR, B. 20, 3200; vgl. a. D. R. P. 29920; *Frđl.* 1, 185). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder durch Sublimation). F: 68°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefel-

kohlenstoff, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalilauge. — Ist an der Luft beständig. Gibt mit Säuren beständige, schwer krystallisierende Salze.

15. *Derivat eines Dioxychinolins* $C_9H_7O_2N = NC_8H_6(OH)_2$ mit unbekannter Stellung der Oxygruppen.

α -Nitro- α,α -dioxy-chinolin $C_9H_6O_2N_2 = NC_8H_4(NO_2)(OH)_2$. Diese Konstitution wurde früher der Chinolsäure (s. bei Cinchoninsäure, Syst. No. 3257) zugeschrieben.

16. *1.3-Dioxy-isochinolin, 3-Oxy-isocarbostyryl* bzw. *1.3-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Homophthalsäure-imid, Homophthalimid* $C_9H_7O_2N$, Formel I



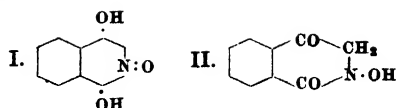
bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. B. Durch Eindampfen von Homophthalsäure mit wädr. Ammoniak und trockne Destillation des Rückstandes (GABRIEL, B. 19, 1654, 2354). Durch Erhitzen von Homophthalsäure-amid-(2) über den Schmelzpunkt (GA., B. 20, 1204; PETERS, B. 40, 241). Bei der Destillation von Homophthalsäure-methylester-(1)-amid-(2) (GA., B. 20, 1204). Aus 3-Chlor-1-methoxy-isochinolin oder 3-Chlor-1-äthoxy-isochinolin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (GA., B. 19, 2359). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Sintert bei 220° und schmilzt bei 233° (GA., B. 19, 1655); F: 223° (P.). Schwer löslich in siedendem Alkohol (GA., B. 19, 1655). Leicht löslich in Alkalilauge mit grünlicher Fluoreszenz (GA., B. 19, 2355). — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Isochinolin (LE BLANC, B. 21, 2299). Gibt bei längerer Einw. von verd. Kalilauge Homophthalsäure-amid-(1) (GA., POSNER, B. 27, 2504; WEGSCHEIDER, GLOGAU, M. 24, 957). Reagiert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150–170° unter Bildung von 1.3-Dichlor-isochinolin und 1-Chlor-3-oxy-isochinolin (GA., B. 19, 1655, 2355). Beim Erwärmen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf 100° erhält man α,α -Dimethyl-homophthalsäureimid (Syst. No. 3221) und α,α -Dimethyl-homophthalsäure-methylimid (GA., B. 19, 2363; 20, 1198). Homophthalimid gibt beim Kochen mit Benzaldehyd α -Benzal-homophthalsäureimid (Syst. No. 3226), bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung 4-Benzolazo-1.3-dioxy-isochinolin (Syst. No. 3448) (GA., B. 20, 1204, 1205). — $NaC_9H_6O_2N$. Gelbes Krystallpulver. Färbt sich beim Trocknen bei 80° grünlich (GA., B. 20, 1203).

17. *1.4-Dioxy-isochinolin, 4-Oxy-isocarbostyryl* $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Durch Kochen von 1.4-Dioxy-isochinolin-carbonsäure-(3)-äthylester mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°), ebenso aus dem entsprechenden Methylester beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1.49) (GABRIEL, COLMAN, B. 33, 984) oder besser mit verd. Schwefelsäure (G., C., B. 35, 2421). — Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich bei ca. 200° rot, ist bei 250° noch nicht geschmolzen (G., C., B. 33, 985). — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft zu Carbindigo (Syst. No. 3632); die gleiche Verbindung erhält man bei der Oxydation mit ausreichenden Mengen Wasserstoffperoxyd, Kaliumdichromat oder Eisenchlorid in heißer salzsaurer Lösung; die Oxydation mit geringeren Mengen Kaliumdichromat in heißer verdünnter Salzsäure führt zu Leukocarbindigo (Syst. No. 3554) (G., C., B. 33, 996; 35, 2426). Die gleiche Verbindung entsteht aus 1.4-Dioxy-isochinolin und frisch gefälltem Carbindigo in heißer Salzsäure (G., C., B. 35, 2427). Beim Behandeln von 1.4-Dioxy-isochinolin mit rauchender Salpetersäure erhält man Phthalonimid (Syst. No. 3237) (G., C., B. 35, 2422). 1.4-Dioxy-isochinolin liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 190° 1-Oxy-isochinolin (G., C., B. 33, 985). Setzt sich beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 160–170° zu 1-Chlor-4-oxy-isochinolin und geringeren Mengen 1.4-Dichlor-isochinolin um (G., C., B. 33, 986). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung in einer Wasserstoff-Atmosphäre auf 100° 1-Oxy-4-methoxy-isochinolin (G., C., B. 35, 2421), beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid 1-Oxy-4-acetoxy-isochinolin (G., C., B. 33, 2632). Kondensiert sich mit Benzaldehyd in Gegenwart von Piperidin bei 170° zu 1.4-Dioxo-3-benzal-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, mit Phthalsäure-anhydrid bei 240° zu 1.4-Dioxo-3-phthalidyliden-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, mit Isatin bei 210° zu der Verbindung der C_6H_4 $\begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C} = \text{C} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{C} \\ \text{NH} \end{matrix}$ C_6H_4 nebenstehenden Formel (Syst. No. 3623) (G., C., B. 35, 2422, 2424).

1-Oxy-4-methoxy-isochinolin, 4-Methoxy-isocarbostyryl $C_{11}H_9O_2N = NC_8H_6(OH) \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von 1.4-Dioxy-isochinolin mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung in einer Wasserstoffatmosphäre auf 100° (GABRIEL, COLMAN, B. 35, 2421). — Nadeln (aus Aceton + Petroläther). F: 171°. — Gibt beim Kochen mit Phosphoroxychlorid 1-Chlor-4-methoxy-isochinolin.

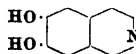
1-Oxy-4-acetoxy-isochinolin, 4-Acetoxy-isocarbostyryl $C_{11}H_9O_2N = NC_8H_6(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von 4-Oxy-isocarbostyryl mit Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (GABRIEL, COLMAN, B. 33, 2632). — Nadeln. F: 207–208°.

1.4-Dioxy-isochinolin-2-oxyd, 4-Oxy-isocarbostyryl-2-oxyd bezw. **2-Oxy-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_9H_7O_3N$, Formel I bezw. II, „**2.4-Dioxy-isocarbostyryl**“ s. Syst. No. 3221.



18. 1.6 (oder 1.7) - Dioxy - isochinolin bezw. **6 (oder 7) - Oxy-1-oxo-1.2-dihydro - isochinolin** $C_9H_7O_2N = HO \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ C(OH):N \end{smallmatrix}$ bezw. $HO \cdot C_6H_5 \begin{smallmatrix} CH:CH \\ CO:NH \end{smallmatrix}$ **6(oder 7) - Oxy-isocarbostyryl**. B. Durch Erhitzen von 1.4.6(oder 1.4.7)-Trioxy-isochinolin mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) im Rohr auf 185° (KUSEL, B. 37, 1976). — Nadeln (aus Wasser). F: 270°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform, Petroläther und Essigester. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub Isochinolin. Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 165° erhält man 1.6(oder 1.7)-Dichlor-isochinolin.

19. 6.7-Dioxy-isochinolin $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.



6.7-Dimethoxy-isochinolin $C_{11}H_{11}O_3N = NC_6H_5(O \cdot CH_3)_2$. B. Aus Veratrylaminoacetal (Bd. XIII, S. 796) beim Behandeln mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Arsensäure, anfangs unter Kühlung, zuletzt auf dem Wasserbad (RÜGHEIMER, SCHÖN, B. 42, 2376). Durch Erhitzen von 6.7-Dimethoxy-isochinolin-carbonsäure-(1) (Syst. No. 3352) auf 210° (GOLDSCHMIEDT, M. 8, 521). In geringer Menge bei kurzer Einw. von geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf Papaveraldin (Syst. No. 3241) (G., M. 7, 492; 8, 524; vgl. G., M. 9, 343, 346). — Krystalle (aus Äther). F: 93—94° (R., SCH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, löslich in Äther (R., SCH.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung auf dem Wasserbad 4.5-Dimethoxy-phthalsäure und Cinchomeronsäure (Syst. No. 3279) (G., M. 9, 344, 778). — $C_{11}H_{11}O_3N + HCl + 3H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schmilzt wasserfrei bei 208—210° (Zers.) (R., SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser (G., M. 8, 525). — $2C_{11}H_{11}O_3N + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser) (G., M. 8, 526). — $2C_{11}H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangefarbene Nadeln (aus Wasser) (G., M. 7, 494). — Pikrat $C_{11}H_{11}O_3N + C_6H_5O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218—220° (G., M. 8, 526; R., SCH.).

Hydroxymethylat, 2 - Methyl - 6.7 - dimethoxy - isochinoliniumhydroxyd $C_{12}H_{15}O_3N = (HO)(CH_2)NC_6H_5(O \cdot CH_3)_2$. B. Das Jodid bezw. das methylschwefelsaure Salz erhält man beim Behandeln von 6.7-Dimethoxy-isochinolin mit Methyljodid bei 100° oder mit Dimethylsulfat (DECKER, KOCH, B. 38, 1740). — Die Salze geben bei der Oxydation mit überschüssigem Kaliumferricyanid in schwach alkal. Lösung 2-Methyl-6.7-dimethoxy-isochinolin-(1) (Syst. No. 3240). — Jodid $C_{12}H_{15}O_3N \cdot I + H_2O$. Hellgraue Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). Das wasserfreie Salz ist gelb. F: 236—237°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209°. Ist ziemlich explosiv.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_9O_2N$.

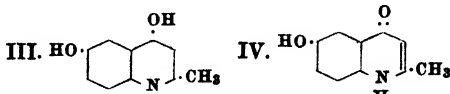
1. 4-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-pyrrol $C_{10}H_9O_2N = \begin{smallmatrix} HO \cdot C & \text{---} & CH \\ & \parallel & \\ HC \cdot NH & \cdot & C \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{smallmatrix}$

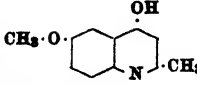
3 - Nitro - 4 - oxy - 2 - [4 - methoxy - phenyl] - pyrrol $C_{11}H_9O_4N_2 = HO \cdot C \text{---} C \cdot NO_2$

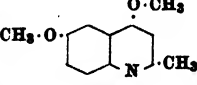
bezw. desmotrope Formen. B. Beim Kochen von Anisalaceton-

pseudonitrosit (Bd. VIII, S. 132) mit Alkohol (WIELAND, BLOCH, A. 340, 79). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Benzol, schwerer in Äther. Löst sich in verd. Natronlauge allmählich, in alk. Natronlauge sofort. — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung augenblicklich. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in wäbrg-alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbad 3-Amino-4-oxy-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrol. Spaltet bei der Einw. von Zink und Eisessig Ammoniak ab. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich nach einiger Zeit olivgrün.

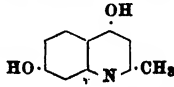
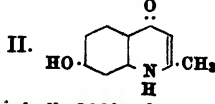
2. 4.6-Dioxy-2-methyl-chinolin, 4.6-Dioxy-chinaldin bezw. **6-Oxy-4-oxo-2-methyl-1.4-dihydro-chinolin, 6-Oxy-chinaldon** $C_{12}H_9O_3N$, Formel III bezw. IV, **6-Oxy-2-methyl-kynurin**.



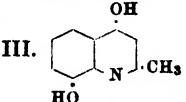
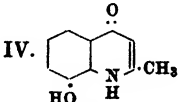
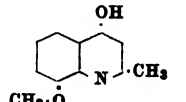
4-Oxy-6-methoxy-2-methyl-chinolin, 4-Oxy-6-methoxy-chinaldin (6-Methoxy-chinaldon) $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.  $CH_3 \cdot O \cdot$. B. Durch Erhitzen von β -p-Anisidino-crotonsäure-äthylester auf 260° (CONRAD, LIMPACH, B. 21, 1650; D. R. P. 42276; *Frdl.* 1, 204). — Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 290° (geringe Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 140° 4-Chlor-6-methoxy-2-methyl-chinolin. Die Natriumverbindung gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Benzol im Rohr auf $140-160^\circ$ 1-Methyl-6-methoxy-chinaldon-hydrojodid (Syst. No. 3239). — $C_{11}H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{11}H_{11}O_2N + H_2SO_4$. Nadeln. 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur 0,6 g Salz. — $2C_{11}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefelbe Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser.

4,6-Dimethoxy-2-methyl-chinolin, 4,6-Dimethoxy-chinaldin $C_{12}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 4-Chlor-6-methoxy-2-methyl-chinolin mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf $130-140^\circ$ (CONRAD, LIMPACH, B. 21, 1652). — Nadeln oder Prismen. F: 94° . Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Benzol, unlöslich in Wasser. 

1-Methyl-4-oxy-6-methoxy-chinaldiniumhydroxyd $C_9H_9O_2N = (HO)(CH_3)NC_6H_4(CH_3)(OH) \cdot O \cdot CH_3$. Als Chlorid $Cl(CH_3)NC_6H_4(CH_3)(OH) \cdot O \cdot CH_3$ bzw. Jodid $I(CH_3)NC_6H_4(CH_3)(OH) \cdot O \cdot CH_3$ können das Hydrochlorid bzw. das Hydrojodid des 1-Methyl-6-methoxy-chinaldons (Syst. No. 3239) aufgefaßt werden.

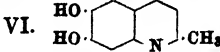
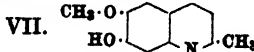
3. 4,7-Dioxy-2-methyl-chinolin, 4,7-Dioxy-chinaldin bzw. **7-Oxy-4-oxo-2-methyl-1,4-dihydro-chinolin, 7-Oxy-chinaldon** $C_{10}H_9O_2N$, Formel I bzw. II, **7-Oxy-2-methyl-kynurin**. B. Durch Erhitzen molekularer Mengen 3-Amino-phenol und Acetessigester auf dem Wasserbad und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf $250-260^\circ$ (v. PECHMANN, B. 32, 3686; v. P., SCHWARZ, B. 32, 3704). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol). Verkohlt oberhalb 300° , ohne zu schmelzen. Löslich in verd. Alkalilauge. Fällt aus den Lösungen in konz. Säuren beim Verdünnen unverändert wieder aus. Gibt in alkoh. Lösung mit Ferrichlorid eine gelbrote Färbung.  I.  II.

4,7-Diacetoxy-2-methyl-chinolin, 4,7-Diacetoxy-chinaldin $C_{14}H_{13}O_4N = NC_6H_4(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Aus der vorangehenden Verbindung und Acetanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad (v. PECHMANN, SCHWARZ, B. 32, 3704). — Nadeln (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 232° . — Wird durch verd. Alkalilauge leicht verseift.

4. 4,8-Dioxy-2-methyl-chinolin, 4,8-Dioxy-chinaldin bzw. **8-Oxy-4-oxo-2-methyl-1,4-dihydro-chinolin, 8-Oxy-chinaldon** $C_{10}H_9O_2N$, Formel III bzw. IV, **8-Oxy-2-methyl-kynurin**.  III.  IV.  V.

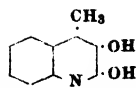
4-Oxy-8-methoxy-2-methyl-chinolin, 4-Oxy-8-methoxy-chinaldin (8-Methoxy-chinaldon) $C_{11}H_{11}O_2N$, Formel V. B. Durch Kondensation äquimolekularer Mengen o-Anisidin und Acetessigsäureäthylester in Äther und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 260° (CONRAD, LIMPACH, B. 21, 1654; D. R. P. 42276; *Frdl.* 1, 204). — Nadeln mit $1H_2O$. Schmilzt krystallwasserfrei bei 229° . — $2C_{11}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Tafeln. F: 239° (Zers.).

5. 6,7-Dioxy-2-methyl-chinolin, 6,7-Dioxy-chinaldin $C_{10}H_9O_2N$, Formel VI.

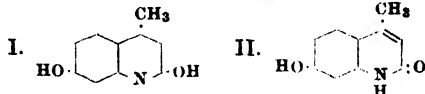
7-Oxy-6-methoxy-2-methyl-chinolin, 7-Oxy-6-methoxy-chinaldin $C_{11}H_{11}O_2N$, Formel VII. B. Bei der Reduktion von 4-Nitro-3-acetonil-mekonin (Bd. XVIII, S. 171) mit Zinn und rauchender Salzsäure in der Wärme (BOOCK, B. 35, 1501; 36, 2211). —  VI.  VII.

$C_{11}H_{11}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 232° (B., B. 35, 1501; 36, 2211). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine schwache Rosafärbung. — $2C_{11}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Wasser) (B., B. 35, 1501). — Pikrat $C_{11}H_{11}O_2N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 233° (B., B. 36, 2211).

6. **2,3-Dioxy-4-methyl-chinolin, 2,3-Dioxy-lepidin, 3-Oxy-4-methyl-carbostyryl** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Behandeln von 2-Chloracetamino-acetophenon mit siedender wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CAMPS, *Ar.* **240**, 145). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 245°. Löst sich in Alkalilauge und in Säuren beim Erwärmen. — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine smaragdgrüne Färbung.



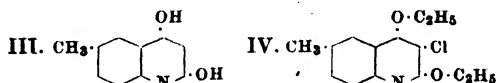
7. **2,7-Dioxy-4-methyl-chinolin, 2,7-Dioxy-lepidin** bezw. **7-Oxy-2-oxo-4-methyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{10}H_9O_2N$, Formel I bezw. II, **7-Oxy-4-methyl-carbostyryl**. *B.* Aus 3-Amino-phenol und Acetessigsäureäthylester beim Kochen in alkoh. Lösung in Gegenwart von Zinkchlorid oder Chlorwasserstoff, am besten beim Erhitzen im Rohr auf ca. 150° (v. PECHMANN, *B.* **32**, 3687; v. P., SCHWARZ, *B.* **32**, 3700). Durch Diazotieren von 7-Amino-2-oxy-lepidin in schwefelsaurer Lösung bei Zimmertemperatur und Erwärmen der Diazoniumsalz-Lösung auf dem Wasserbad (BESTHORN, BYVANCK, *B.* **31**, 802). Durch Erhitzen von [2,7-Dioxy-chinoly-(4)]-essigsäure (BE., GARBEN, *B.* **33**, 3452). — Krystalle (aus Methanol), Nadeln mit 1 H₂O (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 270° (BE., BY.); färbt sich bei 280° braun und schmilzt bei 290—300° (v. P., SCH.). Sehr schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leichter in Alkohol und Methanol (BE., BY.; v. P., SCH.). Löslich in konz. Salzsäure, verd. Alkalilauge und in Alkalicarbonat-Lösungen (v. P., SCH.). Verdünnte alkalische Lösungen fluorescieren blau (BE., BY.; v. P., SCH.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alk. Lösung bei Zimmertemperatur in geringer Ausbeute 6-Oxy-4-methyl-pyridin-dicarbon-säure-(2,3) (BE., BY.). Liefert beim Behandeln mit Acetanhydrid 2-Oxy-7-acetoxy-4-methyl-chinolin; reagiert analog mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (v. P., SCH.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung (v. P., SCH.).



8. **2-Oxy-7-acetoxy-4-methyl-chinolin, 2-Oxy-7-acetoxy-lepidin, 7-Acetoxy-4-methyl-carbostyryl** $C_{11}H_{11}O_3N = NC_6H_4(CH_3)(OH) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von 2,7-Dioxy-lepidin mit Acetanhydrid (v. PECHMANN, SCHWARZ, *B.* **32**, 3701). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 250—254°. — Wird durch Alkalien leicht verseift.

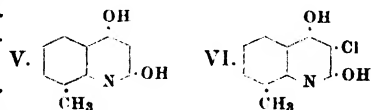
2-Oxy-7-benzoyloxy-4-methyl-chinolin, 2-Oxy-7-benzoyloxy-lepidin, 7-[Benzoyloxy]-4-methyl-carbostyryl $C_{17}H_{13}O_3N = NC_6H_4(CH_3)(OH) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2,7-Dioxy-lepidin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (v. PECHMANN, SCHWARZ, *B.* **33**, 3701). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 288°. — Wird durch verd. Alkalilauge allmählich verseift.

8. **2,4-Dioxy-6-methyl-chinolin, 4-Oxy-6-methyl-carbostyryl** $C_{10}H_9O_2N$, Formel III, bezw. desmotrope Formen.



3-Chlor-2,4-diäthoxy-6-methyl-chinolin $C_{14}H_{16}O_2NCl$, Formel IV. *B.* Durch Erhitzen von 2,3,4-Trichlor-6-methyl-chinolin mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr, anfangs auf 100°, später auf 130° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **18**, 2982). — Nadeln. *F.*: 70,5—71,5°.

9. **2,4-Dioxy-8-methyl-chinolin, 4-Oxy-8-methyl-carbostyryl** $C_{10}H_9O_2N$, Formel V, bezw. desmotrope Formen.

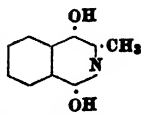


3-Chlor-2,4-dioxy-8-methyl-chinolin, 3-Chlor-4-oxy-8-methyl-carbostyryl $C_{11}H_9O_2NCl$, Formel VI. *B.* Durch Erhitzen von 2,3-Dichlor-4-oxy-8-methyl-chinolin mit verd. Salzsäure auf 160° (RÜGHEIMER, HOFFMANN, *B.* **18**, 2986). — Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 276—277°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig. Leicht löslich in konz. Säuren, Alkalilaugen, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak. — Einw. von verd. Salpetersäure bei 120—125°: R., H.

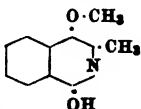
10. **8-Oxy-5 (oder 7)-oxymethyl-chinolin** $C_{10}H_9O_2N = NC_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Die Verbindung mit 1 Mol Formaldehyd erhält man aus 8-Oxy-chinolin und Formaldehyd in verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur; sie wird bei kurzem Kochen mit Wasser in die Komponenten gespalten (MANASSE, *B.* **27**, 2412; **35**, 3846). — Pulver. *F.*: 146—148°. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Gibt mit Eisenchlorid-Lösung eine tiefgrüne Lösung, die einen schmutzigen grünen Niederschlag abscheidet — Verbindung mit Formaldehyd $C_{10}H_9O_2N + CH_2O$. Nadeln (aus Essigester). *F.*: 141—142°. Löslich in Wasser. Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine tiefgrüne Färbung.

11. **1,4-Dioxy-3-methyl-isochinolin, 4-Oxy-3-methyl-isocarbostyryl** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.

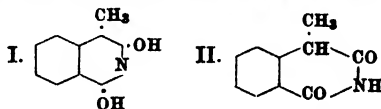
B. Durch Kochen von inakt. α -Phthalimido-propionsäure-äthylester (Syst. No. 3214) mit Natriummethylat-Lösung (GABRIEL, COLMAN, B. 33, 988). — Farblose Krystalle (durch Kochen der wasserhaltigen Verbindung mit Xylol). Gelbliche Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Sinter von 180° an unter Rotfärbung, schmilzt bei ca. 240° , erstarrt bei weiterem Erhitzen und schmilzt bis 270° nicht wieder. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. Leicht löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe, löslich in heißen konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren, unlöslich in verd. Ammoniak. — Zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Äthylbenzoat. Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 180° 3-Methyl-isocarbostyryl. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht in geringer Menge 3-Methyl-isochinolin. Beim Erhitzen der wasserfreien Verbindung mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150 – 160° erhält man 1-Chlor-4-oxo-3-methyl-isochinolin und geringe Mengen 1,4-Dichlor-3-methyl-isochinolin. 1,4-Dioxy-3-methyl-isochinolin gibt beim Kochen mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge 1-Oxy-4-methoxy-3-methyl-isochinolin. — $C_{10}H_9O_2N + HCl$. Nadeln.



1-Oxy-4-methoxy-3-methyl-isochinolin $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (GABRIEL, COLMAN, B. 33, 990). Unlöslich in Alkalilauge. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure 1,4-Dioxy-3-methyl-isochinolin zurück.

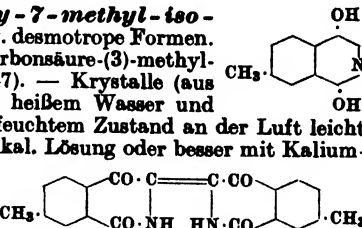


12. **1,3-Dioxy-4-methyl-isochinolin, 3-Oxy-4-methyl-isocarbostyryl** bzw. **1,3-Dioxy-4-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, α -Methyl-homophthalsäure-imid** $C_{10}H_9O_2N$, Formel I bzw. II, bzw. weitere desmotrope Formen. B. Aus α -Methyl-homophthalsäure-dinitril durch Einw. von konz. Schwefelsäure bei ca. 120 – 130° (GABRIEL, B. 20, 2503). — Krystalle (aus Alkohol). F: 145° . Ist unzersetzbar destillierbar. Löslich in Alkalilauge, schwerer löslich in Ammoniak. Die Lösungen sind gelb. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Salzsäure bei 190 – 200° α -Methyl-homophthalsäure. Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 190 – 200° 1,3-Dichlor-4-methyl-isochinolin und 1-Chlor-3-oxo-4-methyl-isochinolin. Beim Behandeln mit Methyljodid in wäBrig-alkoholischer Kalilauge erhält man α -Dimethyl-homophthalsäure-methylimid (Syst. No. 3221).



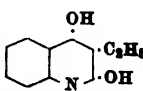
13. **1,4-Dioxy-7-methyl-isochinolin, 4-Oxy-7-methyl-isocarbostyryl** $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.

B. Durch Erhitzen von 1,4-Dioxy-7-methyl-isochinolin-carbonsäure-(3)-methyl-ester mit verd. Schwefelsäure (FINDEKLE, B. 38, 3547). — Krystalle (aus Wasser, Aceton oder Alkohol). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Aceton, leichter in Alkohol. — Färbt sich besonders in feuchtem Zustand an der Luft leicht rot. Liefert bei der Oxydation durch Luftsauerstoff in alkal. Lösung oder besser mit Kaliumdichromat in heißer verdünnter Salzsäure die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3632). Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhält man 1,3,4-Tri-oxo-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin. 1,4-Dioxy-7-methyl-isochinolin wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 180° zu 1-Oxy-7-methyl-isochinolin reduziert. Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 160 – 170° 1-Chlor-4-oxo-7-methyl-isochinolin.

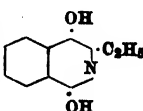


3. Dioxy-Verbindungen $C_{11}H_{11}O_2N$.

1. **2,4-Dioxy-3-äthyl-chinolin, 4-Oxy-3-äthyl-carbostyryl** $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Durch Erhitzen von 2-Chlor-4-oxo-3-äthyl-chinolin mit verd. Salzsäure auf 165° (RÜGHEIMER, SCHRAMM, B. 21, 301). — Krystalle (aus Eisessig). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Löslich in Soda-Lösung. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgelbe Färbung.

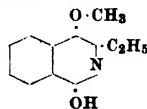


2. **1,4-Dioxy-3-äthyl-isochinolin, 4-Oxy-3-äthyl-isocarbostyryl** $C_{11}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Durch Erhitzen von α -Phthalimido-buttersäure-äthylester mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (GABRIEL, COLMAN, B. 33, 994). — Nadeln mit 1 Mol H_2O (aus verd. Methanol). Gibt das Krystallwasser im Vakuum nicht

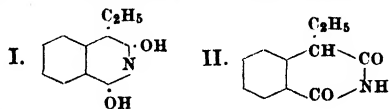


ab (G., C.). Geht bei 100° in eine braune, zähe Masse über (G., C.). Löslich in siedendem Wasser; leicht löslich in Alkalilauge (G., C.). — Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 200° zu 1-Oxy-3-äthyl-isochinolin reduziert (G., C.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr anfangs auf 120°, später auf ca. 155° 1-Chlor-4-oxy-3-äthyl-isochinolin (ULRICH, B. 37, 1693). Beim Behandeln mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung auf dem Wasserbad erhält man 1-Oxy-4-methoxy-3-äthyl-isochinolin (U.). — $C_{11}H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert (G., C.).

1-Oxy-4-methoxy-3-äthyl-isochinolin, 4-Methoxy-3-äthyl-isocarbostyryl $C_{12}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 160—160,5° (ULRICH, B. 37, 1692). Leicht löslich in Methanol und Aceton, schwerer in Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 100° 1-Chlor-4-methoxy-3-äthyl-isochinolin.

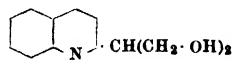


3. 1,3-Dioxy-4-äthyl-isochinolin, 3-Oxy-4-äthyl-isocarbostyryl bzw. **1,3-Dioxo-4-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, α-Äthyl-homophthalsäure-imid** $C_{11}H_{11}O_2N$, Formel I bzw. II, bzw. weitere desmotrope Formen. B. Durch Erwärmen von α-Äthyl-homophthalsäure-dinitril mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 20, 2505). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 97—99°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Mit gelber Farbe leicht löslich in verd. Alkalilauge.

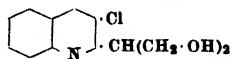


4. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{13}O_2N$.

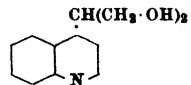
1. 2-[β,β'-Dioxy-isopropyl]-chinolin, β-[Chinolyl-(2)]-trimethylenglykol, ω,ω-Bis-oxymethyl-chinaldin $C_{12}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch 40-stündiges Erhitzen von Chinaldin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° (KÖNIGS, B. 32, 225). — Prismen (aus Essigester oder Wasser). F: 116—117°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Essigester und Benzol, sehr schwer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure bei 100° Chinolin-carbonsäure-(2). Bei der Reduktion mit rotem Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 150—160° entsteht 2-Isopropyl-chinolin. Beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° erhält man ω,ω,ω-Tris-oxymethyl-chinaldin. — $2C_{12}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Nadeln (aus verd. Salzsäure). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 155—160° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 146—147°.



3-Chlor-2-[β,β'-dioxy-isopropyl]-chinolin $C_{12}H_{13}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Durch mehrstädiges Erhitzen von 3-Chlor-chinaldin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° (KÖNIGS, STOCKHAUSEN, B. 35, 2561). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 122° bis 123°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und heißem Benzol, schwer in kaltem Wasser und Äther, sehr schwer in siedendem Ligroin. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren, schwerer in Essigsäure. — Schmilzt beim Kochen mit Wasser. Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab. Reagiert mit Formaldehyd-Lösung auch bei längerem Erhitzen im Rohr auf 100° nicht. — Chloraurat. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 156°. — $2C_{12}H_{13}O_2NCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 173° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 147°.

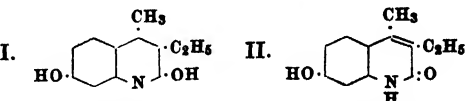


2. 4-[β,β'-Dioxy-isopropyl]-chinolin, β-[Chinolyl-(4)]-trimethylenglykol, ω,ω-Bis-oxymethyl-lepidin $C_{12}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KÖNIGS, B. 32, 223, 224. — B. Durch 32-stdg. Erhitzen von Lepidin mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° (KÖNIGS, B. 31, 2371). — Tafeln (aus Essigester), Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 110° getrocknet, bei 127—129°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Methylal, Essigester und Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Äther und Ligroin (K., B. 31, 2371). — Spaltet beim Erhitzen Formaldehyd ab (K., B. 31, 2372). Wird bei gelindem Erwärmen mit Salpetersäure oder mit Brom in überschüssiger Natronlauge, ebenso durch kalte verdünnte Chromschwefelsäure oder kalte Permanganat-Lösung zu Cinchominsäure oxydiert (K., B. 31, 2372). Das Hydrochlorid gibt bei der Reduktion mit rotem Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Rohr bei 150—160° 4-Isopropyl-chinolin und geringe Mengen 4-[β,β'-Dijod-isopropyl]-chinolin (K., B. 31, 2375). Beim Kochen mit

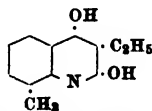


rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) erhält man 4-[β' -Jod- β -oxy-isopropyl]-chinolin und 4-[β' -Dijod-isopropyl]-chinolin (K., B. 31, 2374). 4-[β' -Dioxy-isopropyl]-chinolin liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) 4-[β' -Brom- β -oxy-isopropyl]-chinolin und geringere Mengen einer unscharf bei 110–112° schmelzenden Verbindung. — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 172°. — $2C_{11}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + aq$. Gelbrote Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 200–202° (Zers.). — Pikrat. Blättchen (aus Wasser). F: 170–172°.

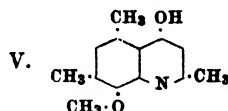
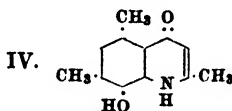
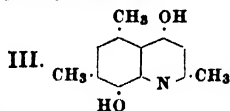
3. **2,7-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-chinolin** bzw. **7-Oxy-2-oxo-4-methyl-3-äthyl-1,2-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{13}O_2N$, Formel I bzw. II, **7-Oxy-4-methyl-3-äthyl-carbostyryl**. B. Durch Diazotieren von 7-Amino-2-oxy-4-methyl-3-äthyl-chinolin in schwefelsaurer Lösung und Erhitzen der Diazoniumsalz-Lösung auf dem Wasserbad (BYVANCK, B. 31, 2146). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol oder Chloroform). Beginnt bei 263° sich zu zersetzen und schmilzt bei 273°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Benzol und Ligroin, löslich in Chloroform, sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol.



4. **2,4-Dioxy-8-methyl-3-äthyl-chinolin**, **4-Oxy-8-methyl-3-äthyl-carbostyryl** $C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Durch Erhitzen von 2-Chlor-4-oxy-8-methyl-3-äthyl-chinolin mit verd. Salzsäure auf 165° (RÜGHEIMER, SCHRÄMM, B. 20, 1238; 21, 302). — Nadeln (aus Eisessig oder Aceton). F: 217,5–220° (Zers.); unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aceton und Eisessig (R., SCH., B. 21, 302). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine gelbe Färbung, die rasch in Gelbrot übergeht (R., SCH., B. 20, 1238; 21, 302).

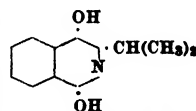


5. **4,8-Dioxy-2,5,7-trimethyl-chinolin** bzw. **8-Oxy-4-oxo-2,5,7-trimethyl-1,4-dihydro-chinolin** $C_{11}H_{13}O_2N$, Formel III bzw. IV, **8-Oxy-2,5,7-trimethyl-kynurin**.



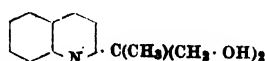
4-Oxy-8-methoxy-2,5,7-trimethyl-chinolin $C_{13}H_{15}O_3N$, Formel V. B. Aus 5-Amino-4-oxy-1,3-dimethyl-benzol und Acetessigsäureäthylester durch mehrtägige Einw. bei Zimmertemperatur und folgendes kurzes Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 260° bis 270° (HODGKINSON, LIMPACH, Soc. 63, 108). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Die wäBr. Lösung schmeckt schwach bitter. Schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin. — $C_{13}H_{15}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Wasser).

6. **1,4-Dioxy-3-isopropyl-isochinolin**, **4-Oxy-3-isopropyl-isocarbostryl** $C_{13}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von α -Phthalimido-isovaleriansäure-äthylester mit Natriummethylat-Lösung auf 100° (ULRICH, B. 37, 1694). — Krystalle. Schmilzt bei 198–207°. Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol, schwerer in Äther. Löst sich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe und fällt aus der Lösung auf Zusatz von Säure oder Ammoniumchlorid wieder aus.

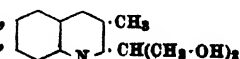


5. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{15}O_2N$.

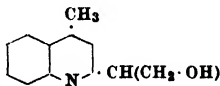
1. **2-[β' -Dioxy-tert.-butyl]-chinolin**, **β -Methyl- β -[chinolyli-(2)]-trimethylenglykol** $C_{13}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch mehrtägiges Erwärmen von 2-Äthyl-chinolin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf dem Wasserbad (KOENIGS, BISCHKOPFF, B. 34, 4327; K., B. 34, 4323). — Nadeln (aus Ligroin). F: 95–96°; leicht löslich in heißem Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (K., B.). — $C_{13}H_{15}O_2N + HCl$. Nadeln. F: 178–179° (K., B.). Färbt sich beim Erhitzen auf 100–110° grünlich. Leicht löslich in Wasser.

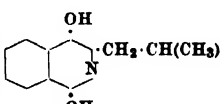


2. **3-Methyl-2-[β' -dioxy-isopropyl]-chinolin**, **β -[3-Methyl-chinolyli-(2)]-trimethylenglykol** $C_{13}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch 45-stdg. Erhitzen von 2,3-Dimethyl-chinolin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° (KOENIGS, STOCKHAUSEN,

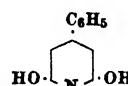


B. 34, 4331; K., B. 34, 4323). — Nadeln oder Blättchen mit 1 H₂O (aus Wasser). Schmilzt lufttrocken bei 85–86°, wasserfrei bei 106–108°. Zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von Formaldehyd. Leicht löslich in heißem Wasser, Benzol, Alkohol, Chloroform und Essigester, schwer in Äther und Ligroin. — Gibt bei längerem Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad 3-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2). — C₁₃H₁₅O₂N + HCl. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 200–201° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Chloraurat. Gelbe Nadeln. F: 145°. — Cadmiumchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 207–209° (Zers.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 136°. — 2C₁₃H₁₅O₂N + 2HCl + PtCl₄. Gelbe Nadeln. F: ca. 193° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 170°.

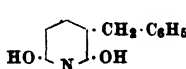
3. 4-Methyl-2-[β,β'-dioxy-isopropyl]-chinolin, 2-[β,β'-Dioxy-isopropyl]-lepidin, β-[4-Methyl-chinolin-(2)]-trimethylenglykol C₁₃H₁₅O₂N, s. nebenstehende Formel.  **B.** Durch 1-tägiges Erhitzen von 2,4-Dimethyl-chinolin mit 35%iger Formaldehyd-Lösung und Alkohol im Rohr auf 100° (KÖNIGS, MENGEL, **B. 37, 1329**). — Nadeln (aus Essigester). F: 140°. — C₁₃H₁₅O₂N + HCl. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). F: 194°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — 2C₁₃H₁₅O₂N + 2HCl + PtCl₄ + H₂O. Rotgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 172° (Zers.).

4. 1,4-Dioxy-3-isobutyl-isochinolin, 4-Oxy-3-isobutyl-isocarbostryl C₁₃H₁₅O₂N, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.  **B.** Durch Erhitzen von α-Phthalimido-isocapronsäure-methylester mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° (ULRICH, **B. 37, 1695**). — Nadeln (aus Wasser). F: 171–173°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Wasser. Scheidet sich aus der gelben Lösung in kalter verdünnter Natronlauge auf Zusatz von Salzsäure oder Ammoniumchlorid wieder ab. — Geht beim Erhitzen auf 100° allmählich in eine braune, sirupartige Masse über.

7. Dioxy-Verbindungen C_nH_{2n-13}O₂N.

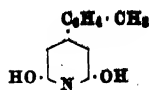
1. 2,6-Dioxy-4-phenyl-pyridin C₁₁H₉O₂N, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.  **B.** Bei 2-tägigem Erhitzen von β-Phenyl-glutaconsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 902) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100° (RUHEMANN, *Soc.* **75, 248**). Beim Erhitzen von 2,6-Dioxy-4-phenyl-3,5-dicyan-pyridin (Syst. No. 3364) mit 60%iger Schwefelsäure (GUARESCHI, *C.* **1901 I, 821**; **1907 I, 459**; vgl. GIBSON, SIMONSEN, *Soc.* **1929, 1075**). — Prismen (aus Eisessig), Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 254–255° (Zers.) (R.), 256–257° (G.). Leicht löslich in Eisessig, schwer in siedendem Alkohol (R.), sehr schwer in Wasser und Äther (G., *C.* **1907 I, 459**). — Reduziert kalte Kaliumpermanganat-Lösung, färbt sich mit Kaliumnitrit violett, dann blau; absorbiert Brom (G., *C.* **1907 I, 459**). Die ammoniakalische Lösung wird an der Luft langsam grün; gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine rote Färbung; gibt mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung ein gelbes Additionsprodukt (R.). Beim Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid und nachfolgenden Versetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Kalilauge entsteht eine rote, grün fluoreszierende Lösung, die durch Säuren entfärbt wird (R.).

2. Dioxy-Verbindungen C₁₃H₁₁O₂N.

1. 2,6-Dioxy-3-benzyl-pyridin C₁₃H₁₁O₂N, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.  **B.** Bei mehrtägigem Erhitzen von α-Benzyl-glutaconsäure-diäthylester mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak im Rohr auf 100° (RUHEMANN, *Soc.* **63, 259**). — Tafeln (aus Alkohol). F: 184°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in siedendem Alkohol. Löslich in siedender Salzsäure, leicht löslich in Alkalien unter Salzbildung. — Oxydiert sich in ammoniakalischer Lösung an der Luft oder in alkalischer oder salzsaurer Lösung mit Eisen- oder Platinchlorid zu Farbstoffen. — Natriumsalz. Rosetten. Sehr leicht löslich in Wasser.

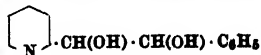
Dibenzoylderivat C₂₄H₁₉O₄N = NC₆H₅(CH₂·C₆H₅)(O·CO·C₆H₅)₂. **B.** Man schüttelt 2,6-Dioxy-3-benzyl-pyridin in 10%iger Kalilauge mit Benzoylchlorid (RUHEMANN, *Soc.* **63, 261**). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164°.

2. **2.6-Dioxy-4-m-tolyl-pyridin** $C_{13}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt der in Bd. IX, S. 908 als Mononitril der β -m-Tolyl-glutaconsäure beschriebenen Verbindung von GUARESCHI (C. 1902 II, 699; 1907 I, 459) zu (GIBSON, SIMONSEN, Soc. 1929, 1075).



3. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{13}O_2N$.

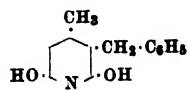
1. **2-[α - β -Dioxy- β -phenyl- δ thyl]-pyridin, α - β -Dioxy- α -phenyl- β -[α -pyridyl]- δ thian, α -Phenyl- α' -[α -pyridyl]- δ thylenglykol, Hydrobenzazoin** $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von α -Stilbazol-dibromid mit Silberoxyd in Wasser (LADENBURG, KROENER, B. 36, 120). — Blättchen (aus Wasser). F: 144—145°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und heißem Wasser. — $C_{13}H_{13}O_2N + HCl + 2H_2O$. Nadeln. F: 186—187°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{13}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Krystalle. F: 156—157°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_{13}O_2N + C_6H_5O_2N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aceton, löslich in Äther und Benzol.



Diacetylderivat $C_{17}H_{17}O_4N = NC_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von α -Stilbazol-dibromid mit Silberacetat in Eisessig (LADENBURG, KROENER, B. 36, 121). In sehr geringer Ausbeute aus α -Phenyl- α' -[α -pyridyl]- δ thylenglykol, Acetanhydrid und Natriumacetat (L., K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 36—37°.

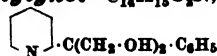
Dibenzoylderivat $C_{27}H_{21}O_4N = NC_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von α -Stilbazol-dibromid mit Silberbenzoat in Xylol (LADENBURG, KROENER, B. 36, 121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89°. — $C_{27}H_{21}O_4N + HCl + H_2O$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 119—120°.

2. **2.6-Dioxy-4-methyl-3-benzyl-pyridin** $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt der in Bd. IX, S. 909 als β -Methyl- α -benzyl-glutaconsäure- γ -nitril beschriebenen Verbindung von GUARESCHI (C. 1905 II, 684; 1907 I, 459) zu (GIBSON, SIMONSEN, Soc. 1929, 1075).

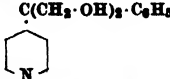


4. Dioxy-Verbindungen $C_{14}H_{15}O_2N$.

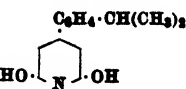
1. **2-[β - β' -Dioxy- α -phenyl-isopropyl]-pyridin, α - γ -Dioxy- β -phenyl- β -[α -pyridyl]-propan, β -Phenyl- β -[α -pyridyl]-trimethylenglykol** $C_{14}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 2-Benzyl-pyridin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150° (TSCHITSCHIBABIN, J. pr. [2] 69, 311). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 106—107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser; sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — $2C_{14}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{15}O_2N + C_6H_5O_2N_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 180° (Zers.).



2. **4-[β - β' -Dioxy- α -phenyl-isopropyl]-pyridin, α - γ -Dioxy- β -phenyl- β -[γ -pyridyl]-propan, β -Phenyl- β -[γ -pyridyl]-trimethylenglykol** $C_{14}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4-Benzyl-pyridin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im siedenden Wasserbad (TSCHITSCHIBABIN, J. pr. [2] 69, 315). — Nadeln (aus Wasser). F: 194°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, fast unlöslich in Benzol; leicht löslich in Säuren. — $2C_{14}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in salzsäurehaltigem Wasser.



3. **2.6-Dioxy-4-[4-isopropyl-phenyl]-pyridin** $C_{14}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Diese Konstitution kommt der in Bd. IX, S. 911 als β -[4-Isopropyl-phenyl]-glutaconsäure- γ -nitril beschriebenen Verbindung von GUARESCHI (C. 1902 II, 700; 1907 I, 459) zu (GIBSON, SIMONSEN, Soc. 1929, 1075).



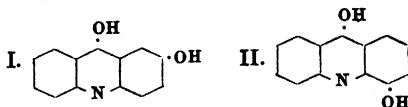
5. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{17}O_2N$.

1. **5- δ thyl-2-[α - β -dioxy- β -phenyl- δ thyl]-pyridin, α - β -Dioxy- α -phenyl- β -[δ - δ thyl-pyridyl]- δ thian** $C_{15}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



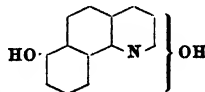
— Nadeln (aus Aceton). F: 163°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Petroläther, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalien, löslich in Säuren. Die Lösung in Eisessig fluoresciert grüngelb.

2. **2.9-Dioxy-acridin, 2-Oxy-acridol** $C_{18}H_{16}O_2N$, Formel I, ist desmotrop mit 2-Oxy-acridon, Syst. No. 3239.



3. **4.9-Dioxy-acridin, 4-Oxy-acridol** $C_{18}H_{16}O_2N$, Formel II, ist desmotrop mit 4-Oxy-acridon, Syst. No. 3239.

4. **6'-x-Dioxy-[benzo-1'2':7.8-chinolin]**¹⁾ („Dioxy-1-naphthochinolin“) $C_{15}H_{10}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Benzo-1'2':7.8-chinolin-disulfonsäure-(6'x) mit Natriumhydroxyd und Wasser auf 200—220° unter Druck (RUDOLPH, D. R. P. 110175; C. 1900 II, 481; *Frdl.* 5, 173). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 290—295°; schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Natronlauge und warmer Soda-Lösung mit gelber Farbe; bildet ein intensiv gelb gefärbtes Hydrochlorid (R., D. R. P. 110175). — Liefert beim Erhitzen mit salzsaurem 4-Nitroso-methylanilin und 4-Nitroso-dimethylanilin in Alkohol basische Farbstoffe (R., D. R. P. 110604, 110603; C. 1900 II, 303, 547; *Frdl.* 5, 343). Kuppelt mit 4-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) in sodaalkalischer Lösung unter Bildung eines braunroten Azofarbstoffs (R., D. R. P. 110175).



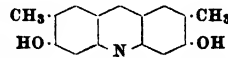
2. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{13}O_2N$.

1. **3-Methyl-2-[3.4-dioxy-phenyl]-indol** $C_{15}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4(OH)_2$.

3-Methyl-2-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-indol $C_{15}H_{19}O_2N$ = $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Man erhitzt α -Brom-3-methoxy-4-äthoxy-propiophenon mit Anilin und Alkohol im Rohr auf 125° (HELL, BAUER, B. 37, 873). — Blättchen (aus Alkohol). F: 165°. Löslich in Äther, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht 3-Methoxy-4-äthoxy-benzoesäure. — Pikrat. Dunkelrote Nadeln (aus Benzol).

N-Nitrosoderivat $C_{15}H_{13}O_3N_2$ = $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(NO) \end{smallmatrix} > C \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus 3-Methyl-2-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-indol durch Einw. von salpetriger Säure in salzsaurer oder essigsaurer Lösung (HELL, BAUER, B. 37, 873). — Gelb. Gibt die LIEBERMANN-sche Nitrosamin-Reaktion.

2. **3.6-Dioxy-2.7-dimethyl-acridin** $C_{18}H_{18}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von 38%iger Formaldehyd-Lösung auf 5-Amino-o-kresol in Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur und nachfolgendem kurzen Kochen (CASSELLA & Co., D. R. P. 120466; C. 1901 I, 1130; *Frdl.* 6, 486). Beim Erhitzen von 4.6.4'.6'-Tetraamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan oder von 3.6-Diamino-2.7-dimethyl-acridin mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf etwa 220° (C. & Co., D. R. P. 121686; C. 1901 II, 78; *Frdl.* 6, 487; ULLMANN, FITZENKAM, B. 38, 3794). — Orangefarbene Krystalle (C. & Co., D. R. P. 120466), gelbbraune Nadeln (aus Nitrobenzol); schmilzt oberhalb 360°; unlöslich in Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig; sehr schwer löslich in Wasser, verd. Säuren und Ammoniak mit gelber Farbe; löst sich in konz. Schwefelsäure und besonders leicht in Alkalilauge mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., F.). — $NaC_{18}H_{17}O_2N$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol + sehr wenig Natronlauge). In Wasser und Alkohol fast unzersezt mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich (U., F.). — $C_{18}H_{18}O_2N + HCl$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Essigsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U., F.).



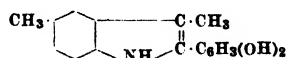
Diäcetylderivat $C_{18}H_{17}O_4N$ = $NC_{18}H_{16}(CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Man erhitzt das Natriumsalz des 3.6-Dioxy-2.7-dimethyl-acridins mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (ULLMANN, FITZENKAM, B. 38, 3795). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 202°. Löst sich in heißem Alkohol und Benzol mit gelblicher Farbe. Wird durch verd. Säuren und Alkalien leicht verseift.

¹⁾ Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Dibenzoylderivat $C_{29}H_{21}O_4N = NC_{12}H_9(CH_3)_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Man schüttelt 3.6-Dioxy-2.7-dimethyl-acridin in warmer 10%iger Natronlauge mit Benzoylchlorid (ULLMANN, FITZENKAM, *B.* 38, 3796). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). *F.*: 258°. Löslich in Benzol und Eisessig mit gelber Farbe, in Alkohol erst nach Zusatz von verd. Säuren. — Wird von siedender wäßriger Natronlauge nur schwer verseift. — $C_{29}H_{21}O_4N + HCl$. Gelbe Nadeln. *F.*: 280° bis 285°. Sehr schwer löslich in Wasser, gut löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{15}O_2N$.

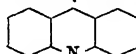
1. **3,5-Dimethyl-2-[3,4-dioxy-phenyl]-indol** $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



3,5-Dimethyl-2-[3-methoxy-4-äthoxy-phenyl]-indol

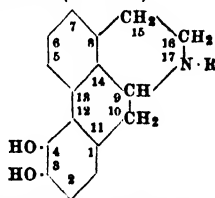
$C_{19}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3) \\ | \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α -Brom-3-methoxy-4-äthoxy-propiphenon mit p-Toluidin in Alkohol im Rohr auf 125° (HELL, BAUER, *B.* 87, 873). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 174°.

2. **9-[β , β' -Dioxy-isopropyl]-acridin. β -[Acridyl-(9)]-trimethylenglykol** $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 9-[β -Oxy-äthyl]-acridin durch Erhitzen von 9-Methyl-acridin mit Form-aldehyd in wäßr. Alkohol (KOENIGS, *B.* 32, 3608). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 194° (Zers.). — Chloraurat. Nadeln. Ziemlich schwer löslich.



3. **3,4-Dioxy-norapomorphin**¹⁾ $C_{16}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel ($R = H$).

3,4-Dioxy-apomorphin, Apomorphin $C_{17}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). Bezifferung der vom Namen Apomorphin abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4379; PSCHORR, *B.* 39, 3125; 40, 1988.



B. Beim Erhitzen von Morphin (Syst. No. 4784) mit Salzsäure im Rohr auf 140—150° (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 172); man verwendet zweckmäßig eine 25%ige Salzsäure (LIEBERT, *J.* 1872, 755). Beim Erhitzen von Morphin mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 140—150° (MAT., WR., *A. Spl.* 7, 176). Beim Erhitzen von salzsaurem Morphin mit Zinkchlorid-Lösung auf 120° (E. L. MAYER, *B.* 4, 121). Beim Erhitzen von Kodein (Syst. No. 4784) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° (MAT., WR., *A. Spl.* 7, 179). Durch Einw. von Salzsäure auf β -Chloromorphid (Syst. No. 4785) (ACH, STEINBOCK, *B.* 40, 4282). — Zur Gewinnung von kristallisiertem Apomorphin aus seinem Hydrochlorid fällt man die 2,5%ige wäßrige Lösung des kristallisierten Hydrochlorids mit Natriumdicarbonat, äthert aus, trocknet die Äther. Lösung mit Kaliumcarbonat und konzentriert; alle diese Operationen werden in einer Kohlendioxyd- oder Wasserstoff-Atmosphäre ausgeführt (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4383).

Stäbchen mit $1(C_6H_5)_2O$ (aus Äther); verliert den Äther teilweise beim Aufbewahren, vollständig im Vakuum bei 100° (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4383). Etwas löslich in Wasser, namentlich in kohlenensäurehaltigem (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 174). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin (P., J., F.). In einer neutralen Lösung von salzsaurem Apomorphin erzeugt Kaliumantimoniytartrat-Lösung einen Niederschlag von $OSbC_{17}H_{15}O_2N$ (S. 188) (WANGERIN, *C.* 1903 II, 1449). Über die Fällung einer Lösung von salzsaurem Apomorphin durch Natriumsulfantimoniat vgl. WA., *C.* 1903 II, 1449. — Apomorphin färbt sich in feuchtem Zustand an der Luft grün (MAT., WR.). Eine Lösung in Kalilauge bräunt sich an der Luft durch Sauerstoffabsorption; nach dem Ansäuern mit Salzsäure zieht Äther eine den Äther purpurrot färbende Verbindung aus, die man durch Schütteln der Ätherschicht mit Soda-Lösung und Fällen des alkal. Auszuges mit Salzsäure in indigoblauen Flocken erhält (E. L. MAYER, WR., *Soc.* 26, 1082). — Bei Zusatz von konzentrierter ätherischer Diazomethan-Lösung zu einer Suspension von salzsaurem Apomorphin in Amylalkohol bilden sich Apomorphin-3-methyläther und Apomorphin-dimethyläther (P., J., F.). Beim Schütteln der natronalkalischen Lösung von Apomorphin mit Dimethylsulfat und Kochen des entstandenen methylschwefelsauren Salzes des Apomorphin-dimethyläther-hydroxymethylats mit Natronlauge entsteht Apomorphimethin-dimethyläther (Bd. XIII, S. 817) (P., *B.* 39, 3126). Läßt man Benzoylchlorid auf Apomorphin in alkal. Lösung bei Zimmertemperatur einwirken, so entsteht O.O-Dibenzoyl-apomorphin; beim Kochen von salzsaurem Apomorphin mit Benzoylchlorid erhält

¹⁾ Zu diesem Namen vgl. Bd. XX, S. 479.

man 5,6-Dibenzoyloxy-1-[β -benzoylmethylamino-äthyl]-phenanthren („Tribenzoylapomorphin“) (Bd. XIII, S. 818) (P., J., F.). — Apomorphin wirkt (in Form seines Hydrochlorids angewandt) stark brechenregend (GEE, *A. Spl.* 7, 176). Physiologisches Verhalten verschiedener Apomorphinpräparate: HARNACK, HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* 61, 343. Zur physiologischen Wirkung des Apomorphins vgl. ferner MAGNUS in HEFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 440 ff.; H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 214.

Farbreaktionen. Versetzt man die wäbr. Lösung von Apomorphin mit Chloroform, macht mit Natronlauge alkalisch und schüttelt sofort mit Luft, so nimmt die wäbr. Flüssigkeit vorübergehend eine rotviolette, das Chloroform eine blaue Färbung an (SCHMIDT, *C.* 1908 II, 1187). Salzsäures Apomorphin gibt in wäbr. Lösung mit Eisenchlorid-Lösung eine blaue Färbung (SCH., *C.* 1908 II, 1187). Versetzt man die wäbr. Lösung von Apomorphin mit Kaliumdichromat-Lösung und schüttelt mit Benzol, so färbt sich dieses intensiv violett (WANGEBIN, *C.* 1903 II, 660). Weitere Modifikationen dieser Reaktion s. WAN., *C.* 1903 II, 1009. Apomorphin gibt mit einer kalten Lösung von seleniger Säure in konz. Schwefelsäure eine dunkelblauviolette Färbung (MECKE, *C.* 1899 II, 684). Versetzt man die wäbr. Lösung von salzsäurem Apomorphin mit Soda-Lösung und einer Spur Jodtinktur, so färbt sich beim Schütteln mit Äther die Äther. Schicht rubinrot, die wäbr. smaragdgrün (Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg. [Berlin 1926], S. 66). Apomorphin färbt sich in wäbr. Lösung mit Natriumhypobromit-Lösung bräunlichrosarot, dann tiefbraun, tiefchromgrün, heller grün, zuletzt braungelb (DEHN, SCOTT, *Am. Soc.* 30, 1422). Über Farbreaktionen des Apomorphins vgl. a. MARMÉ, *Fr.* 24, 643. — Zum Nachweis von Apomorphin in Morphin versetzt man 5 cm³ der wäbr. Lösung von salzsäurem Morphin mit einem Tropfen einer 5%igen Kaliumdichromat-Lösung und schüttelt mit Chloroform aus; bei Anwesenheit von Apomorphin färbt sich das Chloroform rot; noch 0,006% Apomorphin sind durch diese Reaktion erkennbar (HELCH, *C.* 1908 I, 363).

$C_{24}H_{21}O_2N + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Zum Wassergehalt vgl. SCHMIDT, *C.* 1908 II, 1187; DOTT, *C.* 1909 I, 1101; 1914 I, 892; 1921 III, 1092; PAOLINI, *R. A. L.* [5] 23 II [1913], 121. Krystalle (aus Wasser). Das wasserfreie Salz färbt sich oberhalb 200° dunkel; es schmilzt noch nicht bei 250° (SCH.). Löslichkeit in Wasser von 25°: 1:49, in 90%igem Alkohol: 1:51 (D., *C.* 1906 I, 1440). $[\alpha]_D^{25}$: ca. -30,5° (Wasser; c = 2) (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4383 Anm.). Färbt sich beim Erhitzen oder in feuchtem Zustande an der Luft grün (MATTHIESSEN, WRIGHT, *A. Spl.* 7, 174). Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg. [Berlin 1926], S. 66. — Sulfat. Prismen. Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* 23, 376; *Fr.* 43, 164. — $2C_{24}H_{21}O_2N + 2HF + TiF_6 + 4H_2O$. Tiefrote Krystalle (aus Alkohol) (SCHAEFFER, *Am. Soc.* 30, 1864). — $OSbCl_7H_{16}O_2N$. *B.* Beim Versetzen einer neutralen Lösung von salzsäurem Apomorphin mit Kaliumantimonyltartrat-Lösung (WANGEBIN, *C.* 1903 II, 1449). Weißer, amorpher Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem Wasser. Wird durch Luft und Licht leicht zersetzt.

Apomorphin-3-methyläther, Pseudoapokodein $C_{23}H_{21}O_2N = CH_2 \cdot NC_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Neben Apomorphin-dimethyläther bei der Einw. von äther. Diazomethan-Lösung auf salzsäures Apomorphin in Amylalkohol (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4387). Beim Erhitzen von Kodein (Syst. No. 4784) oder Pseudokodein (Syst. No. 4784) mit wasserfreier Oxalsäure auf 150° (KNORR, ROTH, *B.* 40, 3357; vgl. KN., RAABE, *B.* 41, 3050). — Nadeln mit $1CH_2O$ (aus Methanol) (P., J., F.); Spieße mit $1C_6H_5O$ (aus Äthylalkohol) (KN., RA.). Die methanolhaltige Verbindung wird beim Trocknen im Vakuum über Phosphor-pentoxyd alkoholfrei; beginnt bei ca. 85° zu schmelzen (P., J., F.). Die äthylalkoholhaltige Verbindung beginnt bei 100° zu sintern, schmilzt gegen 105° unter Abgabe von Alkohol (KN., RA.). Leicht löslich in Äther, Ligroin und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (P., J., F.). $[\alpha]_D^{25}$: -90° (absol. Alkohol; c = 0,8), -103° (Chloroform; c = 2,6) (KN., RA.); $[\alpha]_D^{25}$: -95° (absol. Alkohol; p = 0,8) (P., *B.* 41, 3051 Anm.). Leicht löslich in verd. Säuren und verd. Natronlauge; aus der alkal. Lösung fällt starke Natronlauge ein gelatinöses Natriumsalz (KN., Ro.). — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 6-Methoxy-5-acetoxy-1-[β -acetylmethylamino-äthyl]-phenanthren („Methyldiacetyl-apomorphin“) (Bd. XIII, S. 818) (P., J., F.; KN., Ro.; KN., RA.). — $C_{23}H_{21}O_2N + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 288° (Zers.); schwer löslich in Wasser (KN., Ro.).

Apomorphin-dimethyläther $C_{25}H_{23}O_2N = CH_2 \cdot NC_6H_4(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Neben wenig Apomorphin-3-methyläther bei der Einw. von äther. Diazomethan-Lösung auf salzsäures Apomorphin in Amylalkohol (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4387). Aus Apomorphin-3-methyläther durch Einw. von Diazomethan in Amylalkohol (KNORR, RAABE, *B.* 41, 3051). — Honiggelbe, zähe, plastische Masse. Siedepunkt im Vakuum des Kathodenlichts: 195° bis 205°; $[\alpha]_D^{25}$: -148° (absol. Alkohol; c = 1,6) (K., R.). — $C_{25}H_{23}O_2N + HI$. Bläugelbe Spieße (aus Wasser). F: ca. 220°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser; $[\alpha]_D^{25}$: -49° (absol. Alkohol; c = 1,4) (K., R.).

O⁴-Benzoyl-apomorphin-8-methyläther $C_{22}H_{20}O_3N = CH_3 \cdot NC_6H_4(O \cdot CH_2) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Apomorphin-3-methyläther in alkal. Lösung (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4388). — Nadeln mit C_2H_5O (aus Alkohol). *F*: 85–90°.

O,O-Dibenzoyl-apomorphin $C_{24}H_{20}O_4N = CH_3 \cdot NC_6H_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus Apomorphin und Benzoylchlorid in verd. Alkali unter Einleiten von Wasserstoff (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4383). — Prismen (aus Alkohol). *F*: 156–158° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin; kaum löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{20}$: +43° (Chloroform; $p = 3$) (P., J., F.). — Regeneriert bei $\frac{1}{2}$ -ständigem Erhitzen mit Natrium-methylat-Lösung Apomorphin (P., J., F.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 5,6-Dibenzoyloxy-1-[β -acetylmethylamino-äthyl]-phenanthren („Acetyldibenzoylapomorphin“) (Bd. XIII, S. 818), mit Benzoylchlorid 5,6-Dibenzoyloxy-1-[β -benzoylmethylamino-äthyl]-phenanthren („Tribenzoylapomorphin“) (Bd. XIII, S. 818) (P., J., F.). — Wirkt nicht emetisch; zum physiologischen Verhalten vgl. HARNACK, HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* 61, 354.

Apomorphin-hydroxymethylat, N-Methyl-apomorphinumhydroxyd $C_{19}H_{19}O_3N = (HO)(CH_2)_2NC_6H_4(OH)$. *B.* Das Jodid entsteht aus Apomorphin und Methyljodid in Äther bei mehrtägigem Aufbewahren im geschlossenen Gefäß (JAECKEL, Dissert. [Berlin 1901], S. 18). Das Chlorid, Bromid oder Nitrat entsteht durch Einw. von Dimethylsulfat auf Apomorphin in Äther und Umsetzung des entstandenen methylschwefelsauren Salzes mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von Kaliumhalogenid bzw. Kaliumnitrat (RIEDEL, D. R. P. 167879; *Frdl.* 8, 1152; *C.* 1906 I, 1067). Das Nitrat entsteht bei mehrtägigem Aufbewahren von Apomorphin mit Methylnitrat im geschlossenen Gefäß (PSCHORR, D. R. P. 158620; *C.* 1905 I, 703; *Frdl.* 7, 700). — Chlorid. *B.* s. o. Entsteht auch aus dem Jodid mit Silberchlorid in Alkohol (PSCHORR, D. R. P. 158620). Prismen (aus Alkohol). Die getrocknete Verbindung schmilzt bei 205–210°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (P.). — Bromid $C_{19}H_{19}O_3N \cdot Br$. *B.* s. o. Entsteht auch durch Einw. von Silberhydroxyd auf das Jodid und Behandeln der freien Base mit Bromwasserstoff in Methylalkohol (P.). Schuppen oder sechseckige Platten mit $1 CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (aus Methanol + Aceton); *F* (des getrockneten Salzes): 180°; leicht löslich in Wasser, Methanol und Äthylalkohol, unlöslich in Äther (P.). Wirkt nur sehr schwach emetisch, zeigt dagegen Curare-Wirkung (HARNACK, HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* 61, 355). Wurde unter dem Namen Euporphin in den Handel gebracht (P., D. R. P. 158620; vgl. a. P. C. H. 45, 535). — Jodid $C_{19}H_{19}O_3N \cdot I$. Nadeln (aus Methanol). Erweicht bei ca. 170°; *F*: ca. 180° (Zers.); löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (JAECKEL, Dissert., S. 18). — Nitrat. Blättchen (aus Alkohol + Aceton). Leicht löslich in Wasser und in Alkohol (P.).

Apomorphin-8-methyläther-hydroxymethylat $C_{19}H_{21}O_3N = (HO)(CH_2)_2NC_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_2$. — Jodid $C_{19}H_{21}O_3N \cdot I$. *B.* Beim Stehenlassen einer bei 40° gesättigten Lösung von Apomorphin-3-methyläther in Methanol mit überschüssigem Methyljodid (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4388). Nadeln. *F*: 229–230° (korr.) (P., J., F.), 230–233° (Zers.) (KNORR, RAABE, *B.* 41, 3053). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (P., J., F.). $[\alpha]_D^{20}$: –20° (Methanol; $c = 1,3$) (K., R.).

Apomorphin-dimethyläther-hydroxymethylat $C_{20}H_{21}O_3N = (HO)(CH_2)_2NC_6H_4(O \cdot CH_2)_2$. — Jodid $C_{20}H_{21}O_3N \cdot I$. *B.* Beim Stehenlassen von Apomorphin-dimethyläther mit Methyljodid in Alkohol (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4389). Nadeln (aus Alkohol). *F*: 195° (korr.) (P., J., F.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin (P., J., F.). $[\alpha]_D^{20}$: –42,0° (Wasser; $p = 2,7$); $[\alpha]_D^{25}$: –48° (absol. Alkohol; $c = 1,6$) (KNORR, RAABE, *B.* 41, 3054). Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Apomorphimethin-dimethyläther (Bd. XIII, S. 817) (P., J., F.).

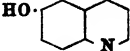
O⁴-Acetyl-apomorphin-8-methyläther-hydroxymethylat $C_{21}H_{21}O_4N = (HO)(CH_2)_2NC_6H_4(O \cdot CH_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. — Jodid $C_{21}H_{21}O_4N \cdot I$. *B.* Bei kurzem Kochen von Apomorphin-3-methyläther-jodmethylat mit der 4-fachen Menge Acetanhydrid (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4389). Nadeln (aus Alkohol). *F*: 241–242° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin (P., J., F.). $[\alpha]_D^{20}$: –41° (Wasser; $c = 1,4$) (KNORR, RAABE, *B.* 41, 3053).

O,O-Dibenzoyl-apomorphin-hydroxymethylat $C_{23}H_{21}O_4N = (HO)(CH_2)_2NC_6H_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. — Jodid $C_{23}H_{21}O_4N \cdot I$. *B.* Beim Kochen von O,O-Dibenzoyl-apomorphin mit Essigsäureanhydrid (PSCHORR, JAECKEL, FECHT, *B.* 35, 4384). Nadeln. *F*: 229–230° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, kaum löslich in Benzol, Äther und Ligroin.

10. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.1. Dioxy-Verbindungen $C_{15}H_{11}O_2N$.

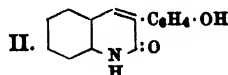
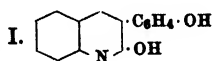
1. **6-Oxy-2-[3-oxy-phenyl]-chinolin** $C_{15}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.  $\cdot C_6H_4 \cdot OH$

6-Methoxy-2-[3-oxy-phenyl]-chinolin $C_{15}H_{13}O_2N = NC_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Man versetzt 6-Methoxy-2-[3-amino-phenyl]-chinolin in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit und erhitzt zum Sieden (v. MILLER, KINKELIN, B. 20, 1922). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 188°. — Liefert beim Erhitzen mit Zinn und alkoh. Salzsäure 6-Methoxy-2-[3-oxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin. — Eine Lösung in verd. Schwefelsäure färbt sich nach Zusatz von Chlorwasser, wenig Natronlauge und Ammoniak grün.

2. **6-Oxy-2-[4-oxy-phenyl]-chinolin** $C_{15}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.  $\cdot C_6H_4 \cdot OH$ B. Man versetzt 6-Oxy-2-[4-amino-phenyl]-chinolin in konz. Salzsäure mit Kaliumnitrit unter Eiskühlung, verjagt überschüssige salpetrige Säure durch Kohlendioxyd und kocht auf (WEIDEL, v. GEORGIEVICS, M. 9, 150). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 247° (unkorr.). Sublimiert nicht unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Amylalkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser; löslich in verd. Säuren, Alkalien und in Soda-Lösung. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 2-Phenyl-chinolin. Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht das Hydrochlorid einer Base, das in Wasser leicht löslich, in konz. Salzsäure sehr schwer löslich ist und bei der Kalischmelze 4-Oxy-benzoesäure liefert.

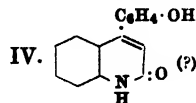
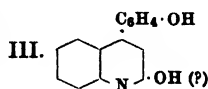
3. **α -Oxy-2-[2-(4-oxy-phenyl)-chinolin]** $C_{15}H_{11}O_2N = NC_6H_4(OH)_2$. B. In geringer Ausbeute neben anderen Produkten beim Diazotieren von 2-[4-Amino-phenyl]-chinolin mit Kaliumnitrit in salzsaurer Lösung und Kochen der mit etwas konz. Salzsäure versetzten Diazolösung (WEIDEL, M. 8, 127). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114° (unkorr.). Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol, Chloroform und Aceton, löslich in heißem Ligroin, unlöslich in Wasser; unlöslich in Kalilauge. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 2-Phenyl-chinolin.

4. **2-Oxy-3-[4-oxy-phenyl]-chinolin** bzw. **2-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-1.2-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}O_2N$, Formel I bzw. II, **3-[4-Oxy-phenyl]-carbostyrl**.



2-Oxy-3-[4-methoxy-phenyl]-chinolin $C_{16}H_{13}O_2N = NC_6H_4(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von 2-Amino- α -[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (PSCHORR, WOLFE, B. 32, 3402). Beim Kochen von 2-Amino-3-[4-oxy-phenyl]-chinolin in Essigsäure mit überschüssigem Natriumnitrit (P., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 260° (korr.). Löslich in ca. 110 Tln. heißem Alkohol, leichter löslich in Nitrobenzol, Eisessig, Toluol und Aceton, schwerer in Äther; schwer löslich in rauchender Salzsäure und verd. Natronlauge.

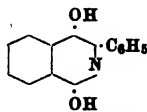
5. **2(?) - Oxy-4-[3-oxy-phenyl]-chinolin** bzw. **2-Oxo-4-[3-oxy-phenyl]-1.2-dihydro-chinolin (?)** $C_{15}H_{11}O_2N$, Formel III bzw. IV, **4-[3-Oxy-phenyl]-carbostyrl (?)**.



B. Beim Schmelzen von 4-[3-Oxy-phenyl]-chinolin mit Ätzkali und etwas Wasser (KOENIGS, NEF, B. 20, 632). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 305°. Sublimiert zum Teil unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Eisester. Besitzt keine basischen Eigenschaften.

6. **1.4-Dioxy-3-phenyl-isochinolin, 4-Oxy-3-phenyl-isocarbostyrl** $C_{16}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.

B. Neben 3-Phenyl-isocumarin (Bd. XVII, S. 374) beim Kochen von 3-[α -Nitrobenzyl]-phthalid mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, B. 18, 2445; 20, 2866; ULRICH, B. 37, 1685). Bei der Einw. von 33%iger Kalilauge auf ms.ms-Dichlor-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid (Bd. X, S. 756) unterhalb 50° (G., STELZNER, B. 29, 2746). Bei 1-stdg. Kochen von α -Phthalimido-phenyl-essigsäure-methylester (Syst. No. 3214) mit Natriummethylat in Methanol (U., B. 37, 1689). — Blättchen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 262—263° (G., Str.); 255—257° (U.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Methanol, leichter in Eisessig; löslich in Alkalilaugen unter Bildung von kristallisierten Salzen (G., B. 20, 2867; G., Str.; U.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 190° 1-Oxy-3-phenyl-isochinolin (U.). Beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—160° entsteht 1-Chlor-4-oxy-

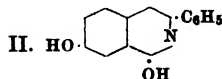
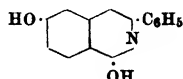


3-phenyl-isochinolin (U.). Beim Kochen einer Lösung von 1.4-Dioxy-3-phenyl-isochinolin und Natriummethylat in Methanol mit Methyljodid erhält man 1-Oxy-4-methoxy-3-phenyl-isochinolin (G., B. 20, 2867; U.).

1-Oxy-4-methoxy-3-phenyl-isochinolin $C_{16}H_{13}O_2N = NC_6H_4(C_6H_5)(OH) \cdot O \cdot CH_3$. B. Man kocht eine Lösung von 1.4-Dioxy-3-phenyl-isochinolin und Natriummethylat in Methanol mit Methyljodid (ULRICH, B. 37, 1690; vgl. GABRIEL, B. 20, 2867). — Nadeln. Sintert bei 235°, schmilzt bei 240° (U.). Schwer löslich in Wasser und Methanol, leichter in Eisessig und Benzol, löslich in etwa 70 Tln. Alkohol; unlöslich in Natronlauge (U.). — Wird von siedender Bromwasserstoffsäure zu 1.4-Dioxy-3-phenyl-isochinolin verseift (U.).

1-Oxy-4-äthoxy-3-phenyl-isochinolin $C_{17}H_{15}O_2N = NC_6H_4(C_6H_5)(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorher beschriebenen Verbindung (ULRICH, B. 37, 1691). — Nadeln. F: 183°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Ligroin und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Methanol, Eisessig und Äther.

7. 1.6 (oder 1.7)-Dioxy-3-phenyl-isochinolin, 6 (oder 7)-Oxy-3-phenyl-isocarbostyryl $C_{15}H_{11}O_2N$, Formel I oder II, bezw. desmotrope Formen.



1-Oxy-6 (oder 7)-äthoxy-3-phenyl-isochinolin $C_{17}H_{15}O_2N = NC_6H_4(C_6H_5)(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Man erhitzt 6 (oder 7)-Äthoxy-3-phenyl-isocumarin (Bd. XVIII, S. 60) mit alkoh. Ammoniak 12 Stdn. bei 100° im Rohr (ÖNNERTZ, B. 34, 3744). — Stäbchen. F: 161°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Essigester, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Phosphoroxchlorid bei 100° 1-Chlor-6 (oder 7)-äthoxy-3-phenyl-isochinolin.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{13}O_2N$.

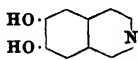
1. 2.5-Bis-[4-oxy-phenyl]-pyrrol $C_{16}H_{13}O_2N =$

2.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrrol $C_{18}H_{17}O_2N = HNC_6H_4(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. B. Beim Kochen von α, β -Bis-[4-methoxy-benzoyl]-äthan mit Ammoniumacetat in Eisessig (HOLLEMAN, R. 10, 217). — Tafeln (aus Alkohol + Essigsäure). F: 223°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun und wird beim Erwärmen blauviolett.

2.5-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-pyrrol $C_{20}H_{21}O_2N = HNC_6H_4(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2$. B. Analog dem 2.5-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrrol (HOLLEMAN, R. 10, 220). — F: 210°.

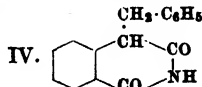
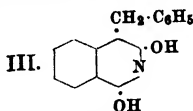
2. α -Oxy-[2-(4-oxy-3-methyl-phenyl)-chinolin], „Oxypseudoflavenol“ $C_{16}H_{13}O_2N = NC_{10}H_7(OH)_2$. B. Neben anderen Produkten beim Diazotieren von 2-[4-Amino-3-methyl-phenyl]-chinolin in konz. Salzsäure mit Kaliumnitrit und Kochen der Diazo-Lösung (WEIDEL, BAMBERGER, M. 9, 104). — Blättchen (aus Alkohol). F: 89° (unkorr.). Leicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, Kalilauge und verd. Säuren.

3. 6.7-Dioxy-1-benzyl-isochinolin $C_{16}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



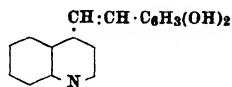
6.7-Dimethoxy-1-benzyl-isochinolin-hydroxymethylat, 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-benzyl-isochinoliniumhydroxyd $C_{19}H_{17}O_3N = (HO)(CH_3)NC_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{19}H_{17}O_3N \cdot I$. B. Man erwärmt 2-Methyl-6.7-dimethoxy-isochinolin-(1) in Anisol längere Zeit mit Benzylmagnesiumchlorid und versetzt die Lösung des Reaktionsprodukts in verd. Schwefelsäure mit Kaliumjodid (DECKER, PSCHORR, B. 37, 3401). Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 206–207°. Schwer löslich in Wasser.

4. 1.3-Dioxy-4-benzyl-isochinolin, 3-Oxy-4-benzyl-isocarbostyryl bzw. 1.3-Dioxy-4-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, α -Benzyl-homophthalsäure-imid $C_{16}H_{13}O_2N$, Formel III bzw. IV, bezw. weitere desmotrope Formen. B. Man erhitzt das Dinitril der α -Benzyl-homophthalsäure mit Salzsäure (D: 1,19) 6 Stdn. auf 100° (EICHELBaum, B. 21, 2681). — Nadeln (aus Eisessig). F: 176°; siedet unzersetzt oberhalb 300°; unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform, Aceton und Ligroin, leicht löslich in Essigsäure, Alkohol und Benzol; unlöslich in Säuren, löslich in Alkalien mit gelber Farbe (E.). — Geht beim Aufbewahren in verd. Kalilauge an der Luft in α -Oxy- α -benzyl-homophthalsäure über (GABRIEL, POSNER, B. 27, 2504). Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid im Rohr auf 200° zwei 3- (oder 1)-Chlor-1 (oder 3)-oxy-4-benzyl-isochinoline (S. 144) (E.).

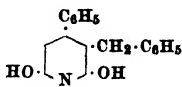


2-[4-Oxy-3-methoxy-styryl]-chinolin, Vanillalchinaldin, α -[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]- β -[chinolyl-(8)]-äthylen $C_{18}H_{18}O_2N = NC_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(OH) \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Vanillin mit Chinaldin und Zinkchlorid auf 100° (NENOKI, B. 27, 1974). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 182° . Fast unlöslich in Wasser; schwer löslich in Säuren und in konz. Ammoniak, unlöslich in Alkalicarbonaten, löslich in starker Natronlauge unter Bildung eines in gelben Nadeln krystallisierenden Salzes. — Bei der Einw. von Natrium in heißem Alkohol entsteht α -[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]- β -[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(2)]-äthan (S. 185). Vanillalchinaldin liefert bei Einw. von Brom α - β -Dibrom- α -[4-oxy-3-methoxy-phenyl]- β -[chinolyl-(2)]-äthan. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung. — $C_{18}H_{18}O_2N + HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Rote Nadeln (aus Wasser). — $2C_{18}H_{18}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Roter, amorpher Niederschlag.

2. 4-[3.4-Dioxy-styryl]-chinolin, [3.4-Dioxy-benzal]-lepidin, α -[3.4-Dioxy-phenyl]- β -[chinolyl-(4)]-äthylen $C_{17}H_{14}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei 10-stdg. Erhitzen von Protocatechualdehyd mit Lepidin im Rohr auf 150° (RENZ, LOEW, B. 36, 4331). — $C_{17}H_{14}O_2N + HCl$. Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 245° (Zers.). — $2C_{17}H_{14}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 215° (Zers.).



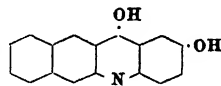
2. 2,6-Dioxy-4-phenyl-3-benzyl-pyridin $C_{18}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Bei 5—6-tägigem Erhitzen von β -Phenyl- α -benzyl-glutaconsäure-diäthylester mit wäbr. Ammoniak im Rohr auf 150° (RUHEMANN, Soc. 75, 250). — Tafeln (aus Alkohol). F: 175° . — Gibt mit wenig Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine purpurrote Färbung, die bei Zusatz von überschüssigem Eisenchlorid verschwindet.



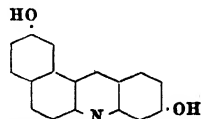
12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{11}O_2N$.

1. 7.9-Dioxy-2.3-benzo-acridin (7-Oxy-2.3-benzo-acridol) $C_{17}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 7-Oxy-2.3-benzo-acridon, Syst. No. 3239.



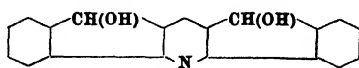
2. 6.5'-Dioxy-[benzo-1'.2':1.2-acridin]¹⁾ $C_{17}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch 6-stdg. Erhitzen von 5'-Oxy-6-amino-[benzo-1'.2':1.2-acridin] mit 10%iger Schwefelsäure im Rohr auf 190 — 205° (BAEZNER, GUEORGUIEFF, B. 39, 2444). — Löslich in Alkalien, sonst unlöslich.



Dibenzoylderivat $C_{31}H_{19}O_4N = NC_{17}H_9(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 198° bis 201° (BAEZNER, GUEORGUIEFF, B. 39, 2444).

13. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

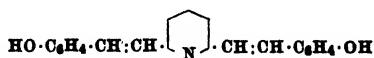
1. 3'.3''-Dioxy-[diindeno-1'.2':2.3;2''.1'':5.6-pyridin]¹⁾ $C_{18}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



B. Beim Kochen von 3'.3''-Dioxy-[diindeno-1'.2':2.3;2''.1'':5.6-pyridin] (Syst. No. 3230) mit Zinkpulver und Essigsäure (ERBERA, G. 33 I, 425). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt im auf 265° vorerwärmten Bad bei 270 — 275° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Essigsäure. Die Lösung in Essigsäure fluoresciert violett. — Gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 170° [Diindeno-1'.2':2.3;2''.1'':5.6-pyridin] (Syst. No. 3092).

2. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{17}O_2N$.

1. 2.6-Bis-[4-oxy-styryl]-pyridin $C_{21}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

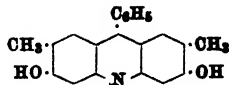


¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2.6-Bis-[4-methoxy-styryl]-pyridin $C_{22}H_{21}O_3N = NC_5H_4(CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$.
 B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-[4-methoxy-styryl]-pyridin mit Anisaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 160–170° (PROSKÉ, B. 42, 1456). — $C_{22}H_{21}O_3N + HCl$. Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 148–149°. — $C_{22}H_{21}O_3N + HNO_3$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 148–149°. — $C_{22}H_{21}O_3N + HCl + HgCl_2$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 236–237°. — $2C_{22}H_{21}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. F: 242–243°.

2. 3.6-Dioxy-2.7-dimethyl-9-phenyl-acridin, Benzo-

flavol $C_{31}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei 2-tägigem Erhitzen von Benzoflavin (Syst. No. 3414) mit 30%iger Schwefelsäure im Rohr auf 180° (DUNSTAN, CLEAVERLEY, Soc. 91, 1621). — Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 255–260°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Toluol, leicht in Alkohol mit grüner Fluoreszenz, die auf Zusatz von verd. Säuren verschwindet. Löslich in verd. Salzsäure mit rötlichgelber, in Salpetersäure mit dunkelroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert bläulich grün. Die Salze werden meist leicht hydrolysiert. — $C_{31}H_{21}O_2N + H_2SO_4$. Rote Nadeln (aus Eisessig). Schwer löslich in Wasser, leicht in Eisessig mit dunkelgrüner Fluoreszenz. — $2C_{31}H_{21}O_2N + H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag. Schmilzt nicht unter 250°. — $4C_{31}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rote Krystalle. Schmilzt nicht unter 275°. — Pikrat $C_{31}H_{21}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Braune Nadeln. Schmilzt nicht unter 270°.

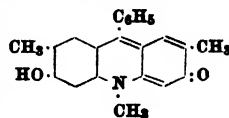


3.6-Diacetoxy-2.7-dimethyl-9-phenyl-acridin, O.O-Diacetyl-benzoflavin $C_{35}H_{21}O_4N = NC_{13}H_4(CH_3)_2(C_6H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Beim Kochen von Benzoflavin mit geschmolzenem Natriumacetat und Acetanhydrid (DUNSTAN, CLEAVERLEY, Soc. 91, 1623). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 239–242°. Schwer löslich in Wasser zu einer fluoreszierenden Lösung; die Fluoreszenzintensität der alkoh. Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure stark vermindert. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blaugrün. — $2C_{35}H_{21}O_4N + H_2Cr_2O_7$. Gelbbrauner Niederschlag. Schmilzt nicht unter 250°. — $4C_{35}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

3.6-Dibensoyloxy-2.7-dimethyl-9-phenyl-acridin, O.O-Dibenzoyl-benzoflavin $C_{35}H_{25}O_2N = NC_{13}H_4(CH_3)_2(C_6H_5)(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus Benzoflavin und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (DUNSTAN, CLEAVERLEY, Soc. 91, 1624). — Gelbe Flocken (aus verd. Alkohol). — $2C_{35}H_{25}O_2N + H_2Cr_2O_7$. Brauner Niederschlag.

3.6-Dioxy-2.7-dimethyl-9-phenyl-acridin-hydroxymethylat, 3.6-Dioxy-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd, Benzoflavin-hydroxymethylat $C_{32}H_{21}O_3N = (HO)(CH_3)NC_{13}H_4(CH_3)_2(C_6H_5)(OH)_2$. B. Das saure Sulfat bildet sich beim Kochen von O.O-Diacetyl-benzoflavin mit überschüssigem Dimethylsulfat und nachfolgenden Verseifen des Reaktionsprodukts mit siedender verdünnter Schwefelsäure (DUNSTAN, CLEAVERLEY, Soc. 91, 1624). — Aus einer Lösung des sauren Sulfats fällt auf Zusatz von Ammoniak die Anhydrobase (s. u.) aus. — Saures Sulfat $C_{32}H_{21}O_3N \cdot SO_3H$. Braune Krystalle. — Chromat $(C_{32}H_{21}O_3N)_2CrO_4$. — $2C_{32}H_{21}O_3N \cdot Cl + 2C_{22}H_{21}O_3N + PtCl_4$. Braun, amorph.

Anhydrobase $C_{32}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Man versetzt eine Lösung des sauren Sulfats (s. o.) mit Ammoniak (D., C., Soc. 91, 1624). Man fällt 3.6-Diacetoxy-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-acridiniumjodid (s. u.) mit Alkali und kocht den Niederschlag mit verd. Schwefelsäure (D., C.). — Braun, amorph. Löslich in Alkohol mit schwacher Fluoreszenz. Löslich in Säuren mit tieferer Farbe. — Chloroplatinat s. o. bei der Ammoniumbase.



3.6-Diacetoxy-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-acridiniumhydroxyd, O.O-Diacetyl-benzoflavin-hydroxymethylat $C_{38}H_{25}O_4N = (HO)(CH_3)NC_{13}H_4(CH_3)_2(C_6H_5)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{38}H_{25}O_4N \cdot I$. B. Durch 4-stdg. Erhitzen von O.O-Diacetyl-benzoflavin und Methyljodid in Methanol auf 130° (DUNSTAN, CLEAVERLEY, Soc. 91, 1625). Rote Nadeln (aus Methanol). Die mit Alkali aus dem Jodid gefällte Base gibt bei der Verseifung die Anhydrobase des Benzoflavin-hydroxymethylats (s. o.).

3. 4-Methyl-2.6-bis-[4-oxy-styryl]-pyridin

$C_{22}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

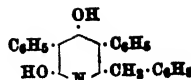
4-Methyl-2.6-bis-[4-methoxy-styryl]-

pyridin $C_{24}H_{23}O_2N = NC_5H_4(CH_3)(CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$. B. Neben 4'-Methoxy-4.6-dimethyl- α -stilbazol beim Erhitzen von 2.4.6-Trimethylpyridin mit Anisaldehyd und Zinkchlorid im Rohr auf 160–170° (PROSKÉ, B. 42, 1456). — Krystallwarzen. F: 132–133°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther. — $C_{24}H_{23}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Flocken. F: 150–151°. — $C_{24}H_{23}O_2N + HCl + HgCl_2$. Gelbe Flocken. F: 192°. — $2C_{24}H_{23}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Flocken. F: 178–179°.

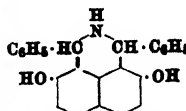


14. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N$.Dioxy-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_2N$.

1. **4.6-Dioxy-3.5-diphenyl-2-benzyl-pyridin** $C_{24}H_{18}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Bei der Einw. von Ammoniak auf 4.6-Dioxy-3.5-diphenyl-2-benzyl-[1.4-pyran]-dihydrid (Bd. XVII, S. 547) (WEDKIND, *Chem. N.* 90, 183; C. 1906 I, 369).

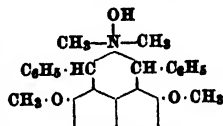


2. **α, α' -[2.7-Dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin** $C_{24}H_{18}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.7-Dioxy-1.8-bis-[α -(α -oxybenzylamino)-benzyl]-naphthalin (Bd. XIII, S. 823) durch kurzes Kochen mit Wasser oder Auflösen in schwach erwärmten, verdünnten Alkalien (BESCHKE, A. 369, 166).



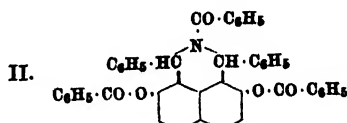
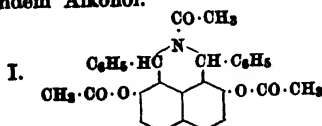
— Rotbraune Prismen mit $1\frac{1}{2}C_6H_5 \cdot OH$ (aus Alkohol). Schmilzt alkoholhaltig bei 126–127°; verliert bei 100° 1 Mol Alkohol und schmilzt dann bei 152–153°. Gelbe, acetone- und wasserhaltige Nadeln (aus Aceton + Wasser) vom Schmelzpunkt 102–103°; enthält nach dem Trocknen noch $\frac{1}{2}$ Mol Wasser und schmilzt dann bei 152–153°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{24}H_{18}O_2N + HCl + H_2O$. Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 227° bis 228° (Zers.). — $C_{24}H_{18}O_2N + HBr + H_2O$. Gelbe Krystalle (aus bromwasserstoffhaltigem Wasser). F: 228° (Zers.). — $C_{24}H_{18}O_2N + HBr + C_6H_5 \cdot OH$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 281°. — $2C_{24}H_{18}O_2N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbliche Krystalle (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

N,N-Dimethyl- α, α' -[2.7-dimethoxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylammoniumhydroxyd $C_{26}H_{22}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



— Methylschwefelsäures Salz $C_{26}H_{22}O_4N \cdot O \cdot SO_3 \cdot O \cdot CH_3$. B. Man schüttelt α, α' -[2.7-Dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin (s. o.) mit Dimethylsulfat in 2n-Natronlauge (BESCHKE, A. 369, 169). Nadeln (aus Wasser). F: 234–235°. Liefert beim Erhitzen mit 40%iger Natronlauge 1-Dimethylamino-3.8-dimethoxy-1.2-diphenyl-acenaphthen (Bd. XIII, S. 824).

N-Acetyl- α, α' -[2.7-diacetoxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin $C_{26}H_{22}O_4N$, Formel I. B. Beim Kochen von α, α' -[2.7-Dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin mit Acetanhydrid (BESCHKE, A. 369, 165, 167). — Tafeln (aus Alkohol). F: 241–242°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.



N-Benzoyl- α, α' -[2.7-dibenzoyloxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin $C_{40}H_{28}O_4N$, Formel II. B. Beim Schütteln von α, α' -[2.7-Dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BESCHKE, A. 369, 165, 168). — Säulen (aus Alkohol). F: 213°.

C. Trioxy-Verbindungen.

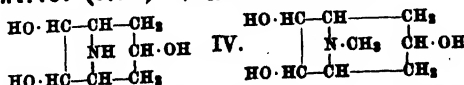
1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_3N$.

3.6.7-Trioxy-nortropan, Nortropantriol-(3.6.7) $C_7H_{13}O_3N$, Formel III.

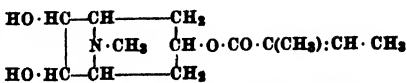
3.6.7-Trioxy-tropan, Tropan-tri-ol-(3.6.7), Teloidin $C_7H_{13}O_3N$, For. III.

melIV. Zur Konstitution vgl. KING, *Soc.* 115 (1919), 487. — B. Neben Tiglin-

säure beim Kochen von Meteloidin (S. 196) mit Barytwasser (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* 93, 3079). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus wäBr. Aceton). F: 168–169° (korr.); sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln in der Kälte (P., R.). — $C_7H_{13}O_3N + HCl$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°; leicht löslich in Wasser, schwer in heißem absolutem Alkohol (P., R.). — $C_7H_{13}O_3N + HBr$. Platten und Nadeln (aus Alkohol). F: 295° (Zers.); leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (P., R.). — $C_7H_{13}O_3N + HCl + AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Platten (aus Wasser). F: 225° (Zers.); leicht löslich in Wasser (P., R.).



6.7-Dioxy-3-[α -methyl-crotonoyloxy]-tropan, Meteloidin $C_{13}H_{21}O_5N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KING, *Soc.* 115 [1919], 487. — V. In den Blättern von *Datura meteloides* zu 0,07% (PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* 93, 2077). — Nadeln (aus Benzol). F: 141—142° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Wasser, Äther und Benzol (P., R.). Optisch inaktiv (P., R.). — Liefert bei der Verseifung mit Barytwasser Tiglinsäure und Teloidin (P., R.). — $C_{13}H_{21}O_5N + HBr + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Verfärbt sich und schmilzt bei 250° (korr.); leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., R.). — $C_{13}H_{21}O_5N + HCl + AuCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (P., R.). — Pikrat. Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 177—180° (korr.); schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (P., R.).



2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$.

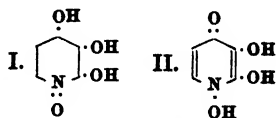
1. Trioxy-Verbindungen $C_6H_5O_3N$.

1. 2.3.4-Trioxypyridin, Pyromekazonsäure $C_6H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. PERATONER, *R. A. L.* [5] 11 I, 332; *G.* 41 II [1911], 625, 658; H. MEYER, *M.* 26, 1327. — B. Bei längerem Behandeln von 1.2.3-Trioxypyridon-(4) (Oxy-pyromekazonsäure; Syst. No. 3240) mit Zinn und Salzsäure in der Wärme (Ost, *J. pr.* [2] 19, 203) oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Ost, *J. pr.* [2] 23, 441, 442; 27, 258). In geringer Menge bei der Reduktion von 2(?)-Nitro-pyromekazonsäure (Bd. XVII, S. 437) mit Zinn und Salzsäure (Ost, *J. pr.* [2] 23, 441; 27, 257, 258; vgl. Ost, *J. pr.* [2] 19, 193). Beim Erhitzen von 6-Oxy-komensäure (Bd. XVIII, S. 540) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 150—160° (Ost, *J. pr.* [2] 27, 265, 266). — Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther (Ost, *J. pr.* [2] 19, 204). Leicht löslich in Alkalien und Säuren (Ost, *J. pr.* [2] 19, 204; 27, 258). Reagiert gegen Lackmus sauer (Ost, *J. pr.* [2] 19, 204). — Reduziert Silber-Lösung (Ost, *J. pr.* [2] 19, 204). Bei vorsichtiger Oxydation mit konz. Salpetersäure in Äther oder Eisessig entsteht 2.3.4-Trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin (Pyromekazon; Syst. No. 3237); bei Einw. von überschüssiger Salpetersäure in Gegenwart von Eisessig bildet sich 5(oder 6)-Nitro-2.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin (Nitro-pyromekazon) (Ost, *J. pr.* [2] 23, 442; 27, 260). Reagiert mit 1 Mol Brom in Wasser unter Bildung von 5(oder 6)-Brom-2.3.4-trioxy-pyridin, mit überschüssigem Brom unter Bildung von Oxalsäure (Ost, *J. pr.* [2] 27, 259; vgl. Ost, *J. pr.* [2] 23, 442). Liefert bei längerem Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 150—200° ein Diacetylderivat (s. u.) (Ost, *J. pr.* [2] 27, 259; vgl. Ost, *J. pr.* [2] 23, 442). — Gibt mit Ferrichlorid eine intensive, indigoblaue Färbung; mit Bariumchlorid und Ammoniak entsteht eine blaue Fällung (Ost, *J. pr.* [2] 19, 204). — $C_6H_5O_3N + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Salzsäure). Wird durch Wasser sofort zerlegt (Ost, *J. pr.* [2] 19, 205).



4-Oxy-2.3-diacetoxy-pyridin (2.3-Diacetoxy-pyridon-(4)) $C_6H_5O_5N = NC_6H_4(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution vgl. PERATONER, *R. A. L.* [5] 11 I, 332, 333; *G.* 41 II [1911], 628, 659; P., TAMBURELLO, *G.* 36 I, 57. — B. Bei längerem Erhitzen von 2.3.4-Trioxypyridin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 150—200° (Ost, *J. pr.* [2] 27, 259). — Prismen (aus Essigsäureanhydrid oder Alkohol). F: 153—155° (O.). — Wird beim Eindampfen mit Wasser, schneller mit Salzsäure verseift (O.). Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion (O.).

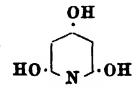
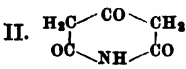
2.3.4-Trioxypyridin-1-oxyd, Pyromekazonsäure-N-oxyd bezw. **1.2.3-Trioxypyridon-(4), N-Oxy-pyromekazonsäure** $C_6H_5O_4N$, Formel I bezw. II, s. Syst. No. 3240.



5(oder 6)-Brom-2.3.4-trioxy-pyridin, Brom-pyromekazonsäure $C_6H_4BrO_3N$ bezw. $NC_6H_4Br(OH)_2$ bezw. desmotrope Formen. B. Bei der Einw. von Brom auf 2.3.4-Trioxypyridin in wäßr. Suspension (Ost, *J. pr.* [2] 27, 259). — Krystallinisch. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln (O., *J. pr.* [2] 27, 259). — Reagiert mit Eisenchlorid sowie mit Bariumchlorid und Ammoniak wie 2.3.4-Trioxypyridin (O., *J. pr.* [2] 27, 259). — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt (O., *J. pr.* [2] 23, 442; 27, 259).

5(oder 6)-Nitro-2.3.4-trioxy-pyridin, Nitro-pyromekasonsäure $C_5H_4O_5N_2 = NC_5H(NO_2)(OH)_3$, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 5(oder 6)-Nitro-2.3.4-trioxy-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin (Nitro-pyromekazon; Syst. No. 3237) mit Wasser oder besser mit wäßriger schwefliger Säure (Ost, *J. pr.* [2] 27, 263). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. Reagiert stark sauer. — Gibt mit Eisenchlorid eine blutrote Färbung. — $NaC_5H_4O_5N_2$. Gelbe Nadeln. Wird durch heißes Wasser langsam zersetzt.

2. 2.4.6-Trioxo-pyridin bezw. **2.4.6-Trioxo-**

piperidin $C_5H_4O_5N$, Formel I bezw. II, bezw. I.  II.  weitere desmotrope Formen. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin (Glutazin; Syst. No. 3426) mit konz. Salzsäure (STOKES, v. PECHMANN, *B.* 19, 2701; BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1742). Beim Erhitzen von 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin-carbonsäure-(3)-nitril (Cyan-glutazin; Syst. No. 3441) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (B., R., TH.). Beim Behandeln von 2.4.6-Trioxo-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3358) mit Kalilauge (B., R., TH.). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung des Bis-[2.6-dioxy-pyridyl-(4)]-äthers (Str., v. P.; B., R., TH.). — Gelbliche, mikroskopische Nadeln. Zersetzt sich bei 220—230° (Str., v. P.), ca. 220° (B., R., TH.), 218° (SCHROETER, SEIDLER, SULZBACHER, KANTZ, *B.* 65 [1932], 440). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in anderen Lösungsmitteln (Str., v. P.). Reagiert stark sauer; zersetzt Carbonate in der Kälte (Str., v. P.). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht etwas Pyridin (Str., v. P.). Geht beim Eindampfen in wäßr. Lösung teilweise in Bis-[2.6-dioxy-pyridyl-(4)]-äther über (Str., v. P.). Liefert bei der Einw. von Bromwasser Pentabrom-acetessigsäure-amid (Str., v. P.). Bei kurzem Erhitzen mit überschüssigem kristallisiertem Ammoniumacetat auf 120—140° bildet sich Glutazin (Str., v. P.). Beim Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht 4-Hydroxylamino-2.6-dioxy-pyridin (Syst. No. 3446); analog verläuft die Reaktion mit Phenylhydrazin (Str., v. P.). — Gibt mit Ferrichlorid in der Kälte eine tiefrote, in der Wärme eine gelbe Färbung (Str., v. P.). — $Ba(C_5H_4O_5N)_2$. Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösung färbt sich an der Luft schnell dunkelgrün (Str., v. P.). — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Str., v. P.).

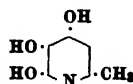
Bis-[2.6-dioxy-pyridyl-(4)]-äther $C_{10}H_8O_5N_2$, s. neben-

stehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei kurzem Kochen von Glutazin mit 10%iger Schwefelsäure (Str., v. P., *B.* 19, 2706; vgl. B., R., TH., *Soc.* 85, 1743). Beim Kochen von β -Imino- α -cyan-glutarsäure-diäthylester (Bd. III, S. 852) mit verd. Schwefelsäure (B., R., TH.). — Fleischfarbene, mikroskopische Prismen. Zersetzt sich erst beim Erhitzen auf hohe Temperatur (Str., v. P.). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in Eisessig und anderen Lösungsmitteln (Str., v. P.). Schwer löslich in konz. Salzsäure, leicht in überschüssigen Alkalien (Str., v. P.). Zersetzt Carbonate in der Kälte (Str., v. P.). — Beim Eindampfen der wäßr. Lösung entsteht 2.3.4-Trioxo-pyridin (Str., v. P.; B., R., TH.). Beim Schmelzen mit Ammoniumacetat entsteht das entsprechende Ammoniumsalz (s. u.) (Str., v. P.). Reagiert nicht mit Hydroxylamin (Str., v. P.). Phenylhydrazin wirkt in der Kälte nicht ein, in der Wärme entsteht eine in Alkalien lösliche, rote Substanz (Str., v. P.). — $NH_4C_{10}H_8O_5N_2$. Gelb (Str., v. P.; B., R., TH.). Schwer löslich in kaltem Wasser (Str., v. P.). — $Ba(C_{10}H_8O_5N_2)_2 + 4H_2O$. Gelbe Prismen. Verliert bei 100° $2H_2O$ und ist bei 180° wasserfrei (Str., v. P.). Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien (Str., v. P.). — $BaC_{10}H_8O_5N_2$ (Str., v. P.). — Hydrochlorid. Nadeln. Löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (Str., v. P.). — $C_{10}H_8O_5N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (aus konz. Schwefelsäure) (B., R., TH.). — $C_{10}H_8O_5N_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Platten (aus Wasser). F: 115° (B., R., TH.). Wird durch Wasser zersetzt (Str., v. P.).

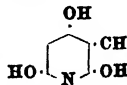
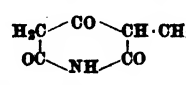
2. Trioxo-Verbindungen $C_6H_5O_3N$.

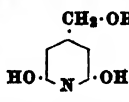
1. 4.5.6-Trioxo-2-methyl-pyridin, γ,α',β' -Trioxo- α -picolin

$C_6H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitroso-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin (Syst. No. 3237) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (Hess, *B.* 32, 1986). Bei der Einw. von Zinn und Salzsäure auf 5-Nitro-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin (S. 164) in der Wärme (LAPWORTH, COLLIE, *Soc.* 71, 844). Bei längerem Kochen von 5-Amino-4.6-dioxy-2-methyl-pyridin (Syst. No. 3426) erst mit Wasser, dann mit Salzsäure (L., C.). — Blaßviolette Nadeln, die bei 263—265° schmelzen (H.). Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser), die, rasch erhitzt, bei 280—282° (korr.) unter Zersetzung schmelzen (L., C.). Schwer löslich in Wasser und absol. Alkohol, leichter in verd. Alkohol (L., C.). — Absorbiert Sauerstoff in alkal. Lösung (L., C.). Reduziert Silbernitrat in saurer Lösung und Platinchlorid sofort (L., C.). Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine intensive blaue Färbung, die auf Zusatz von Alkalien in Rot, auf Zusatz von Säuren in

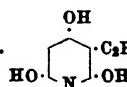
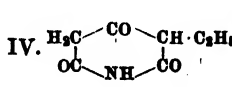


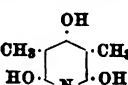
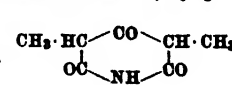
Grün übergeht (H.). Färbt sich mit verd. Barytwasser tiefblau (L., C.). Mit Chlorkalk entsteht eine rote Färbung (L., C.). — $C_6H_5O_3N + HCl + 3H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 89–90°; wird beim Erwärmen oder beim Lösen in Wasser in die Komponenten zerlegt (L., C.; vgl. H.). — $C_6H_5O_3N + HBr + H_2O$. Nadeln (L., C.).

2. **2.4.6-Trioxo-3-methyl-pyridin**, α,γ,α' -Trioxo- β -picolin bzw. **2.4.6-Trioxo-3-methyl-piperidin**, α,γ,α' -Trioxo- β -piperidin $C_6H_5O_3N$, Formel I bzw. II, bzw. weitere desmotrope Formen. **I.**  **II.**  **B.** Beim Kochen von 2.4.6-Trioxo-5-methyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3358) mit Kalilauge (BARON, REMFRY, THORPE, Soc. 85, 1750). — Mikroskopische Prismen (aus Wasser). F: ca. 240° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid in wäBr. Lösung eine tiefrote Färbung.

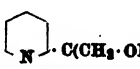
3. **2.6.4'-Trioxo-4-methyl-pyridin**, **2.6-Dioxy-4-oxymethyl-pyridin**, α,ω,α' -Trioxo- γ -picolin, [2.6-Dioxy-pyridyl-(4)]-carbinol, Citrazylalkohol (Citrazinalkohol) $C_6H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. **B.** Neben α,α' -Bis-[2.6-dioxy-pyridyl-(4)]-äthylenglykol (Syst. No. 3554) bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine alkal. Lösung von 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(4)-amid (Syst. No. 3349) (EASTERFIELD, SELL, Soc. 65, 30). — Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 158°. Fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Aceton. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. Reagiert gegen Lackmus sauer. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung beim Erwärmen. 

3. Trioxy-Verbindungen $C_7H_5O_3N$.

1. **2.4.6-Trioxo-3-äthyl-pyridin** bzw. **2.4.6-Trioxo-3-äthyl-piperidin** $C_7H_5O_3N$, Formel III bzw. IV, bzw. weitere desmotrope Formen. **B.** Beim Kochen von 2.4.6-Trioxo-5-äthyl-pyridin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3358) mit Kalilauge (BARON, REMFRY, THORPE, Soc. 85, 1759). — Bläugelbe Blättchen (aus Wasser). F: ca. 245° (Zers.). Leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Eisenchlorid in wäBr. Lösung eine rotviolette Färbung. **III.**  **IV.** 

2. **2.4.6-Trioxo-3.5-dimethyl-pyridin**, α,γ,α' -Trioxo- β,β' -lutidin bzw. **2.4.6-Trioxo-3.5-dimethyl-piperidin**, α,γ,α' -Trioxo- β,β' -lupetid $C_7H_5O_3N$, Formel V bzw. VI, bzw. weitere desmotrope Formen. **B.** Bei der Einw. von salpetriger Säure auf 4-Amino-2.6-dioxy-3.5-dimethyl-pyridin (Syst. No. 3426) (BARON, REMFRY, THORPE, Soc. 85, 1754). — Nadeln (aus Wasser). — Gibt mit Eisenchlorid in wäBr. Lösung eine rote Färbung. **V.**  **VI.** 

4. Trioxy-Verbindungen $C_9H_{13}O_3N$.

1. **2-[β,β',β'' -Trioxo-tert.-butyl]-pyridin**, ω,ω,ω -Tris-[oxymethyl]- α -picolin $C_9H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. **B.** Bei längerem Erhitzen von α -Picolin oder besser von 2-[β -Oxy-äthyl]-pyridin oder 2-[β,β' -Dioxy-isopropyl]-pyridin mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 135–140° (LIPP, ZIRNGIBL, B. 39, 1046, 1047). — Nadeln (aus Äther). F: 88°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Die wäBr. Lösung bläut Lackmus, aber bräunt Curoumapapier nicht. — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Abspaltung von Formaldehyd. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung entsteht Pyridin-carbonsäure-(2). — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_9H_{13}O_3N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. F: 140°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol. — $C_9H_{13}O_3N + HCl + 6HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: 138°. Löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. — $2C_9H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 167–168°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser. — Pikrat $C_9H_{13}O_3N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 111,5–112,5°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Essigester in der Kälte, leicht in der Wärme. 

ω,ω,ω -Tris-acetoxymethyl- α -picolin $C_{15}H_{19}O_8N = NC_6H_4 \cdot C(CH_3)_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2$. **B.** Beim Erwärmen von salzsäurem ω,ω,ω -Tris-oxymethyl- α -picolin mit Acetylchlorid (L., Z., B. 39, 1050). — Öl von eigentümlichem Geruch. Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und

Äther, ziemlich leicht in Essigester, sehr schwer in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — $2C_{10}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus absol. Alkohol), Krystalle (aus Wasser). F: 159°. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in warmem Alkohol. Wird bei längerem Erhitzen mit Wasser unter Abspaltung von Essigsäure zersetzt.

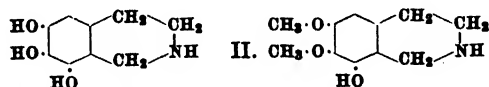
$\omega.\omega.\omega$ -Tris-benzoyloxymethyl- α -picolin $C_{30}H_{35}O_5N = NC_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_3$. B. Aus $\omega.\omega.\omega$ -Tris-oxymethyl- α -picolin durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (L., Z., B. 39, 1050). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 94°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in warmem Äther, schwer in Methylalkohol in der Kälte, leicht in der Wärme. — Wird beim Kochen mit Salzsäure verseift. — $2C_{30}H_{35}O_5N + 2HCl + PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 187—188°. Unlöslich in Alkohol. Wird durch heißes Wasser zerlegt.

$\omega.\omega.\omega$ -Tris-oxymethyl- α -picolin-hydroxymethylat, 1-Methyl-2-[$\beta.\beta'.$ -trioxy-tert.-butyl]-pyridiniumhydroxyd $C_{10}H_{15}O_5N = (HO)(CH_2)NC_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot OH)_3$. B. Das Jodid entsteht beim Kochen von $\omega.\omega.\omega$ -Tris-oxymethyl- α -picolin mit überschüssigem Methyljodid in methylalkoholischer Lösung oder beim Erhitzen von $\omega.\omega.\omega$ -Tris-oxymethyl- α -picolin mit Methyljodid im Rohr auf 100°; die freie Base erhält man durch Einw. von Silberoxyd auf das aus dem Jodid durch Silberchlorid erhaltliche Chlorid (L., Z., B. 39, 1048). — Die freie Base zersetzt sich beim Eindampfen ihrer Lösung unter Entwicklung von Formaldehyd. — Chlorid. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{10}H_{15}O_5N \cdot Cl + AuCl_3$. Krystalle. F: 138—140°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol. — $C_{10}H_{15}O_5N \cdot Cl + 6HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: 152° bis 153°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leichter in der Wärme. — $2C_{10}H_{15}O_5N \cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln. Zersetzt sich bei 151°. Fast unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser.

2. 4-[$\beta.\beta'.$ -trioxy-tert.-butyl]-pyridin, $\omega.\omega.\omega$ -Tris-oxymethyl- γ -picolin $C_8H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei längerem Erhitzen von γ -Picolin mit übersättigter 35%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr im Wasserbad (KOEKIGS, HAFPE, B. 38, 2905, 2909). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156° bis 157°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Essigester. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure Pyridin-carbonsäure-(4). Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150—160° entsteht 4-[$\beta.\beta'.$ -trijod-tert.-butyl]-pyridin. — $C_8H_{13}O_5N + HCl$ (bei 100°). Krystalle. F: 137—138°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Chloroform.

3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1. 6.7.8-Trioxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_8H_{11}O_3N$, I. Formel I.

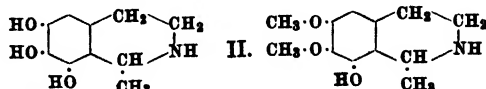


8-Oxy-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Anhalamin $C_{11}H_{15}O_3N$, Formel II. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, M. 43 [1921], 101; Sp., RÖDER, M. 43 [1922], 93, 96; Sp., B. 65 [1932], 1780; Sp., BECKE, B. 67 [1934], 2100. — V. In Echinocactus Lewinii Schumann (Anhalonium Lewinii Hennings) (KAUDER, Ar. 237, 190, 194; HERRER, B. 34, 3004). — Isolierung: K.; H. — Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (K.), 185,5° (H.). Leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther und Petroläther (H.). Ist optisch inaktiv (H.). — Physiologische Wirkung: MUGILSWA, Ar. Ph. 49, 148. — Die Salze geben mit Ferrichlorid in wäßr. Lösung eine blaue Färbung, die beim Erwärmen in Grün übergeht und dann verschwindet; mit konz. Schwefelsäure und wenig Salpeter entsteht eine rotbraune Färbung (H.). — $C_{11}H_{15}O_3N + HCl$. Krystallisiert aus Wasser bei raschem Eindampfen in Nadeln mit 1 H_2O , bei langsamer Krystallisation in Blättchen mit 2 H_2O (H.). — $2C_{11}H_{15}O_3N + H_2SO_4$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (H.). — Chloroaurat. Gelbe Krystalle, die bald dunkelrot werden (H.). — $2C_{11}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (H.).

2-Benzoyl-8-oxy-6.7-dimethoxy-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Benzoyl-anhalamin $C_{21}H_{25}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_6H_4(OH)(O \cdot CH_2)_2$. B. Aus Anhalamin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge, neben O.N-Dibenzoyl-anhalamin (HERRER, B. 34, 3007). — Prismen (aus Alkohol). F: 167,5°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Die alkoh. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid blau.

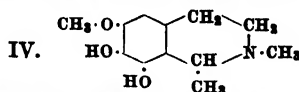
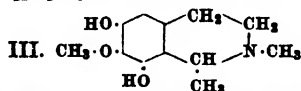
2-Benzoyl-6,7-dimethoxy-8-benzoyloxy-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, O,N-Dibenzoyl-anhalamin $C_{24}H_{22}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_6H_4(O \cdot CH_2)_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben N-Benzoyl-anhalamin bei Einw. von Benzoylchlorid auf Anhalamin in Natronlauge (HEFFTER, *B.* 34, 3007). — Prismen (aus Äther). F: 128–129°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser.

2. 6,7,8-Trioxyl-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin $C_{18}H_{17}O_3N$, I. Formel I.



8-Oxy-6,7-dimethoxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, Anhalonidin $C_{18}H_{17}O_3N$, Formel II. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. SPÄTH, *M.* 43 [1921], 100; 43 [1922], 479; *B.* 65 [1932], 1780; Sp., BOSCHAN, *M.* 63 [1933], 146. — V. In Echinocactus Lewinii Schumann (Anhalonium Lewinii Hennings) (HEFFTER, *B.* 29, 221, 224; *Ar. Pth.* 40, 394). — Isolierung: H., *B.* 29, 221, 224; KAUDER, *Ar.* 237, 191, 193. — Krystalle (aus Benzol oder Äther). F: 159° (K.), 160° (H., *B.* 29, 224). Unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und heißem Benzol (H., *B.* 31, 1196; *Ar. Pth.* 40, 401). Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch (H., *B.* 31, 1196; *Ar. Pth.* 40, 401). Ist optisch inaktiv (H., *B.* 31, 1196; *Ar. Pth.* 40, 401). — Lösungen des Anhalonidins und seiner Salze werden beim Aufbewahren, auch im Dunkeln, rötlich (H., *B.* 31, 1196; *Ar. Pth.* 40, 401). Liefert beim Erwärmen mit 1 Mol Methyljodid in Methanol das Hydrojodid des Pellotins; bei Verwendung von 2 Mol Methyljodid entsteht daneben Pellotin-jodmethylat (H., *B.* 34, 3014; vgl. SPÄTH, *M.* 43 [1922], 478). — Physiologische Wirkung: H., *Ar. Pth.* 40, 411; MOGILEWA, *Ar. Pth.* 49, 142; vgl. a. JOACHIMOGLU, KEESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 1110. — Ferriehlorid bewirkt in den wäbr. Lösungen der Salze eine blaue Färbung, die beim Erwärmen in Grün übergeht und dann verschwindet (H., *B.* 34, 3007 Anm. 1). — $C_{18}H_{17}O_3N + HCl$. Prismen oder Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H., *B.* 29, 225; 31, 1196; *Ar. Pth.* 40, 400). — $C_{18}H_{17}O_3N + HI$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., *B.* 31, 1197; *Ar. Pth.* 40, 401). — $2C_{18}H_{17}O_3N + H_2SO_4$. Prismen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (H., *B.* 29, 224; 31, 1196; *Ar. Pth.* 40, 400). — $C_{18}H_{17}O_3N + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Prismen. F: 152° (H., *B.* 31, 1197; *Ar. Pth.* 40, 401). Leicht zersetzlich; die wäbr. Lösung wird bald dunkelrot. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{18}H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (H., *B.* 29, 225; *Ar. Pth.* 40, 401). — Pikrat. Gelbe Tafeln (H., *B.* 29, 225). — Über weitere Salze des Anhalonidins vgl. H., *B.* 29, 225.

6,8(oder 7,9)-Dioxy-7(oder 6)-methoxy-1,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin $C_{18}H_{17}O_3N$, Formel III oder IV. *B.* Wurde einmal beim Erhitzen von Pellotin mit



starker Salzsäure im Rohr auf 120° erhalten (HEFFTER, *B.* 29, 220). — Pikrat $C_{18}H_{17}O_3N + C_6H_5O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 93°. Leicht löslich in heißem Wasser.

8-Oxy-6,7-dimethoxy-1,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, N-Methyl-anhalonidin, Pellotin $C_{18}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, *M.* 43 [1921], 100; 43 [1922], 480; *B.* 65 [1932], 1778, 1780; Sp., BOSCHAN, *M.* 63 [1933], 146; Sp., BECKE, *B.* 67 [1934], 266. — V. In Anhalonium Williamsii (HEFFTER, *B.* 27, 2977; *Ar. Pth.* 40, 390). Über das von KAUDER (*Ar.* 237, 191, 196) beschriebene Vorkommen des Pellotins in Echinocactus Lewinii Schumann (Anhalonium Lewinii Hennings) vgl. HEFFTER, *B.* 34, 3006. — *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von Anhalonidin mit 1 Mol Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (H., *B.* 34, 3014; vgl. SPÄTH, *M.* 43 [1922], 478). — Tafeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Petroläther). F: 110° (H., *B.* 27, 2977), 111,5° (K.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther und Chloroform, löslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Wasser (H., *B.* 27, 2977). Die wäbr. Lösung reagiert stark alkalisch (K.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure konnte nur Oxalsäure erhalten werden (H., *B.* 29, 221). Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub im Kohlendioxyd-Strom Trimethylamin (H., *B.* 29, 220). Wird beim Erhitzen mit starker Salzsäure im Rohr auf 120° verseift; dabei wurde einmal 6,8(oder 7,9)-Dioxy-7(oder 6)-methoxy-1,2-dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin erhalten (H., *B.* 27, 2979; 29, 220). Pellotin liefert

beim Kochen mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge Pellotin-jodmethylat neben O-Methyl-pellotin-jodmethylat (H., B. 27, 2978; 29, 218). — Physiologische Wirkung: H., *Ar. Pth.* 40, 404; MOGILEWA, *Ar. Pth.* 49, 149; vgl. a. JOACHIMOGLU, KRESER in A. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 1108. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich und wird beim Zufügen von wenig Salpetersäure rotviolett (H., B. 27, 2977). Die wäßr. Lösungen der Salze geben mit Ferrichlorid eine blaue Färbung, die beim Erwärmen in Grün übergeht und dann verschwindet (H., B. 34, 3007 Anm. 1). — $C_{15}H_{19}O_3N + HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H., B. 27, 2978; 29, 216; vgl. a. K.). — $C_{15}H_{19}O_3N + HI$. Gelbliche Prismen. F: 125–130° (H., B. 34, 3014). Leicht löslich in Wasser (H., B. 34, 3014; 31, 1193; *Ar. Pth.* 40, 391), unlöslich in Äther, löslich in Alkohol (H., B. 31, 1193). — $C_{15}H_{19}O_3N + HCl + HgCl_2$. Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (H., B. 29, 217; *Ar. Pth.* 40, 391). — $2C_{15}H_{19}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (H., B. 27, 2978; vgl. a. K.). — Oxalat. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (H., B. 27, 2978). — Pikrat. Prismen (aus Wasser) (H., B. 27, 2978). — Über weitere Salze des Pellotins vgl. H., B. 27, 2977.

6.7-Dimethoxy-8-benzoyloxy-1.2-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin,

O-Benzoyl-pellotin $C_{30}H_{33}O_4N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}(CH_3) \cdot N \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus Pellotin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge (HEFFTER, B. 29, 217; *Ar. Pth.* 40, 393). — Öl. — $C_{30}H_{33}O_4N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). — $2C_{30}H_{33}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Citronengelbe Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

8-Oxy-6.7-dimethoxy-1.2.2-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd, N-Methyl-anhalonidin-hydroxymethylat, Pellotin-hydroxymethylat

$C_{14}H_{23}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}(CH_3) \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH \end{array}$. B. Das Jodid entsteht aus Pellotin beim Behandeln mit Methyljodid in Methanol (HEFFTER, B. 27, 2978; 29, 218; *Ar. Pth.* 40, 392). Das Jodid entsteht auch neben dem Hydrojodid des Pellotins beim Erwärmen von Anhalonidin mit 2 Mol Methyljodid in Methanol (H., B. 34, 3014; vgl. SPÄTH, M. 43 [1922], 478). — Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther; die wäßr. Lösung wird schnell dunkelbraun (H., *Ar. Pth.* 40, 392). — Chlorid $C_{14}H_{23}O_4N \cdot Cl$. Nadeln. F: 226° (H., B. 27, 2979; *Ar. Pth.* 40, 392). — Jodid $C_{14}H_{23}O_4N \cdot I$. Tafeln oder Prismen mit 1 H₂O (aus Methanol), Krystalle mit 2 H₂O (aus Wasser). F: 199° (H., B. 34, 3015; vgl. a. H., B. 27, 2978; 29, 218; *Ar. Pth.* 40, 392). — $2C_{14}H_{23}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Wasser) (H., B. 34, 3015).

6.7.8-Trimethoxy-1.2.2-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd,

O-Methyl-pellotin-hydroxymethylat $C_{15}H_{23}O_4N = (CH_3 \cdot O)_3C_6H \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}(CH_3) \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH \end{array}$. B. Das Jodid entsteht neben Pellotin-jodmethylat beim Kochen von Pellotin mit 2 Mol Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge (HEFFTER, B. 29, 218; *Ar. Pth.* 40, 393). — Hygroskopische Tafeln. F: 185° (H.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — Chlorid $C_{15}H_{23}O_4N \cdot Cl$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — Jodid $C_{15}H_{23}O_4N \cdot I$. Prismen (aus Wasser). F: 225° (H.). — $2C_{15}H_{23}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (H.).

2-Benzoyl-8-oxy-6.7-dimethoxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin,

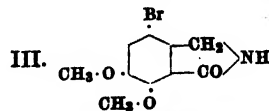
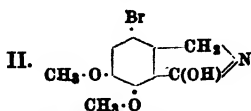
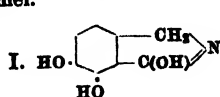
N-Benzoyl-anhalonidin $C_{19}H_{21}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2(HO)C_6H \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}(CH_3) \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Neben O,N-Dibenzoyl-anhalonidin aus Anhalonidin bei Einw. von Benzoylchlorid in Natronlauge (HEFFTER, B. 34, 3014). — Tafeln (aus Alkohol). F: 189°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkalilauge. Die alkoh. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid blau.

2-Benzoyl-6.7-dimethoxy-8-benzoyloxy-1-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin,

O,N-Dibenzoyl-anhalonidin $C_{22}H_{25}O_5N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)(CH_3 \cdot O)_2C_6H \begin{array}{l} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}(CH_3) \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Aus Anhalonidin beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Natronlauge, neben N-Benzoyl-anhalonidin (HEFFTER, B. 34, 3014). Aus N-Benzoyl-anhalonidin bei Einw. von Benzoylchlorid in Alkalilauge (H.). — Prismen (aus Alkohol). F: 125–126°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalilauge.

4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

1. 1.6.7-Trioxo-isoindolenin $C_8H_7O_3N$, Formel I, bzw. desmotrope Phthalimidin-Formel.

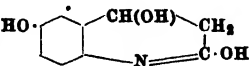


4-Brom-1-oxy-6.7-dimethoxy-isoindolenin $C_{10}H_{10}O_5NBr$, Formel II, ist desmotrop mit 4-Brom-6.7-dimethoxy-phthalimidin (Formel III), Syst. No. 3240.

4-Brom-6.7-dimethoxy-1-acetoxo-isoindolenin $C_{12}H_{12}O_6NBr$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_4H_4Br \cdot \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C(=O) \cdot OO \cdot CH_3 \end{matrix} \cdot N$. B. Aus 4-Brom-6.7-dimethoxy-phthalimidin beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (BISTEZYCKI, FINK, B. 31, 934). — Nadeln. F: 177—178°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

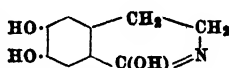
2. Trioxy-Verbindungen $C_9H_9O_3N$.

1. 2.4.6-Trioxo-3.4-dihydro-chinolin, 4.6-Dioxy-3.4-dihydro-carbostyryl, 4.6-Dioxy-hydrocarbostyryl $C_9H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.



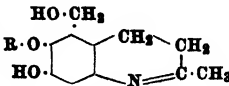
2.4-Dioxy-6-methoxy-3.4-dihydro-chinolin (4-Oxy-6-methoxy-hydrocarbostyryl) $C_{10}H_{11}O_3N$ = $CH_3 \cdot O \cdot C_4H_4 \cdot \begin{matrix} CH(OH) \cdot CH_3 \\ | \\ N = C \cdot OH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-6-methoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, Syst. No. 3240.

2. 1.6.7-Trioxo-3.4-dihydro-isochinolin, 6.7-Dioxy-3.4-dihydro-isocarbostyryl, 6.7-Dioxy-hydroisocarbostyryl $C_9H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.



1-Oxy-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolin (6.7-Dimethoxy-hydroisocarbostyryl, Corydaldin) $C_{11}H_{13}O_3N$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_4H_4 \cdot \begin{matrix} CH_2 - CH_3 \\ | \\ C(OH) \cdot N \end{matrix}$ ist desmotrop mit 6.7-Dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Syst. No. 3240.

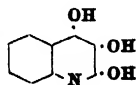
3. 6.7.5¹-Trioxy-2.5-dimethyl-3.4-dihydro-chinolin, 6.7-Dioxy-5-oxymethyl-3.4-dihydro-chinaldin $C_{11}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel ($R = H$).



7.5¹-Dioxy-6-methoxy-2.5-dimethyl-3.4-dihydro-chinolin, 7-Oxy-6-methoxy-5-oxymethyl-3.4-dihydro-chinaldin $C_{12}H_{15}O_3N$, s. obenstehende Formel ($R = CH_3$). B. Aus 4-Nitro-3-acetonil-mekonin (Bd. XVIII, S. 171) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BOOK, B. 36, 2214). — Niederschlag (aus verd. Salzsäure). F: 226°. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in konz. Salzsäure und in Ammoniak. Wird durch Ferrichlorid rot gefärbt. — $C_{12}H_{15}O_3N + HCl + AuCl_3 + 4H_2O$. Amorph. F: 120—125°.

5. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$.1. Trioxy-Verbindungen $C_9H_7O_3N$.

1. 2.3.4-Trioxo-chinolin, 3.4-Dioxy-carbostyryl $C_9H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. Unter dieser Formel sind zwei Verbindungen beschrieben, die nach HELLER, TISCHNER (B. 42, 4560) nicht identisch sind.



a) Präparat von Baeyer und Homolka. B. Aus 2.4-Dioxy-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Reduktion mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure (BAEYER, HOMOLKA, B. 10, 2218). — Nadeln. Bräunt sich bei 260° und ist bei 310° noch nicht geschmolzen (B., H.). Schmilzt bei ca. 300° (HELLER, TISCHNER, B. 42, 4560). Leicht löslich

in Alkohol, sehr schwer in Wasser, Äther und Benzol (B., H.). — Liefert beim Erwärmen mit Ferrichlorid in salzsaurer Lösung auf 70–80° Chinisatinhydrat (Syst. No. 3237) (B., H.; KALE, B. 44 [1911], 1460). Bei der Benzoylierung in Pyridin entsteht ein bei 217–218° schmelzendes Benzoylderivat (Hx., T.). — Löst sich in verd. Alkalien mit blauer Farbe; die Lösung entfärbt sich bald an der Luft unter Abscheidung eines violetten Niederschlags (B., H.). Aus der Lösung in Äther + Alkohol fällt Natronlauge einen tiefblauen Niederschlag (B., H.). Mit Ferrichlorid tritt eine grünblaue Färbung auf (B., H.), die bei Einw. von überschüssigem Ferrichlorid verschwindet (Hx., T.).

b) *Präparat von Heller und Tischner.* B. Aus Homoanthroxansäure (Syst. No. 4308) beim Erwärmen mit 10%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (HELLER, TISCHNER, B. 42, 4565). — Nadeln (aus Alkohol). F: 276° (Zers.). Leicht löslich in Essigsäure, schwer in anderen organischen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in Salzsäure. Die Lösung in Natronlauge ist farblos. — Liefert beim Kochen mit rotem Phosphor und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) 2.4-Dioxy-chinolin. Gibt mit Phosphor-pentachlorid zwei Verbindungen vom Schmelzpunkt 85° und 205–220°. Bei der Benzoylierung in alk. Lösung entsteht neben wenig Monobenzoat ein Dibenzoat (s. u.). — Die Lösungen in Wasser und Alkohol werden bei Einw. von Ferrichlorid violett.

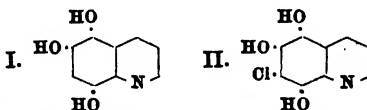
Dibenzoat $C_{22}H_{18}O_2N = NC_6H_4(OH)(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Nadeln (aus Aceton und Wasser). F: 216–217° (unter Rotfärbung und Zersetzung) (HELLER, TISCHNER, B. 42, 4565). Schwer löslich in Alkohol, Wasser und Ligroin, ziemlich leicht in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigester. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

2. *2.8.x-Trioxo-chinolin* bzw. *8.x-Dioxy-2-oxo-1.2-dihydro-chinolin* $C_8H_6O_3N = NC_6H_4(OH)_2$ bzw. $HNC_6H_4(:O)(OH)_2$, *8.x-Dioxy-carbostyryl*. B. Aus 8-Oxy-chinolin durch Verschmelzen mit Natriumhydroxyd bei 390–400° (DIAMANT, M. 16, 771). Aus 2.8-Dioxy-chinolin beim Erhitzen mit Natriumhydroxyd und wenig Wasser auf 380° (D., M. 16, 768). — Süß schmeckende Nadeln (aus Wasser). F: 310° (Zers.). Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Die wäsr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine schmutzig grüne Färbung, die durch Soda in Gelbbraun übergeht. — $C_8H_6O_3N + HCl + 2H_2O$. Zersetzliche Nadeln von süßem Geschmack.

Diacetat $C_{12}H_{11}O_5N = NC_6H_4(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$ bzw. $HNC_6H_4(:O)(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Aus 2.8.x-Trioxo-chinolin beim Behandeln mit Acetanhydrid mit oder ohne Natriumacetat (DIAMANT, M. 16, 770). — Nadeln (aus Xylol). F: 225–228° (unkorr.).

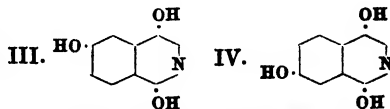
3. 5.6.8-Trioxo-chinolin $C_8H_6O_3N$, Formel I.

7-Chlor-5.6.8-trioxy-chinolin $C_8H_5O_3NCl$, Formel II. B. Durch Reduktion von 7-Chlor-6-oxo-5.8-dioxo-5.8-dihydro-chinolin (Syst. No. 3240) sowie von 7.7-Dichlor-5.6.8-trioxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3237) mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig (ZINCKE, WINZHEIMER, A. 290, 337, 341). — Silbergraue Blättchen mit 1 H_2O , die schon beim Auskrystallisieren bald rotbraun werden. Die wasserfreie Substanz ist ein ziegelrotes Pulver, das gegen 225° schmilzt. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Oxydiert sich in alk. Lösung zu 7-Chlor-6-oxo-5.8-dioxo-5.8-dihydro-chinolin, wobei vorübergehend eine blaue Färbung auftritt. — $C_8H_5O_3NCl + HCl$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Ziemlich beständig gegen Wasser und verd. Salzsäure.



4. 1.4.6(oder 1.4.7) - Trioxo - isochinolin.

4.6(oder 4.7)-Dioxy-isocarbostyryl $C_8H_6O_3N$, Formel III oder IV, bzw. desmotrope Formen. B. Aus 1.4-Dioxy-6(oder 7)-methoxy-isochinolin-carbonsäure-(3)-methylester oder 1.4-Dioxy-6(oder 7)-äthoxy-isochinolin-carbonsäure-(3)-äthylester beim Behandeln mit siedender Bromwasserstoffsäure (D: 1,5) oder Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (KUSEL, B. 37, 1975). — Mattrote Nadeln (aus Wasser). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin und Petroläther. — Liefert beim Behandeln mit Wasserstoffperoxyd



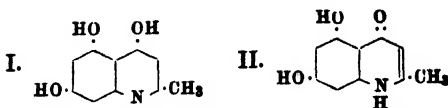
in heißer salzsaurer Lösung die Verbindung $HO \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \cdot NH & HN \cdot CO \\ CO \cdot C & = C \cdot CO \end{matrix} \cdot C_6H_4 \cdot OH$ (Syst.

No. 3633); diese Verbindung entsteht auch beim Erwärmen der alk. Lösung an der Luft. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 185° entsteht 6(oder 7)-Oxy-isocarbostyryl.

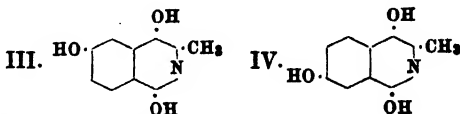
2. Trioxy-Verbindungen $C_{10}H_9O_3N$.

1. **4.5.7-Trioxo-2-methyl-chinolin**, **4.5.7-Trioxo-chinaldin** bzw. **5.7-Dioxy-4-oxo-2-methyl-1.4-dihydro-chinolin**, **5.7-Dioxy-chinaldin** $C_{10}H_9O_3N$, Formel I bzw. II. B. Aus 4.5.7-Trioxo-

2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3 oder 6)-äthylester beim Kochen mit verdünnter wäßriger oder alkoholischer Kalilauge (KNOEVENAGEL, FRIES, B. 31, 775). — Ist bei 360° noch nicht geschmolzen; verkohlt bei höherer Temperatur. Löslich in Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, kaltem Alkohol und kaltem Wasser. Löslich in kalter konzentrierter Salzsäure und in Alkalien, unlöslich in Soda-Lösung und Ammoniak. Die Lösungen in Eisessig, Wasser und Alkohol fluorescieren blauviolett.

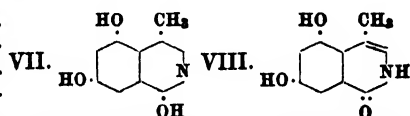


2. **1.4.6 (oder 1.4.7) - Trioxo-3-methyl-isochinolin**, **4.6 (oder 4.7) - Dioxy-3-methyl-isocarbostryl** $C_{10}H_9O_3N$, Formel III oder IV, bzw. desmotrope Formen. B. Aus 1.4-Dioxy-6(oder 7)-äthoxy-3-methyl-isochinolin beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (KUSEL, B. 37, 1979). — Plättchen (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 240° . Löslich in Methanol, Alkohol, Amylalkohol, Eisessig und Aceton, schwer löslich in Essigester und Benzol, unlöslich in Ligroin; löslich in Alkalien und Ammoniak.

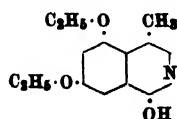


1.4 - Dioxy - 6(oder 7) - äthoxy - 3 - methyl - isochinolin, **4-Oxy-6(oder 7)-äthoxy-3-methyl-isocarbostryl** $C_{12}H_{13}O_3N$, Formel V oder VI, bzw. desmotrope Formen. B. Aus [4-Äthoxy-phthalyl]-alanin-äthylester beim Erhitzen mit Natriumäthylat in Alkohol auf 100° (KUSEL, B. 37, 1978). V. $C_2H_5 \cdot O \cdot$ VI. — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). Wird beim Erwärmen über 100° unter Wasserabgabe lederartig. Zersetzt sich gegen 285° . Unlöslich in Äther, Ligroin und Petrol-äther. Unlöslich in Ammoniak, löslich in verd. Alkalien; konz. Alkalien fällen gelbe Salze, die sich in konz. Schwefelsäure mit tiefvioletter Farbe lösen.

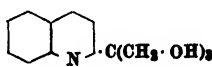
3. **1.5.7 - Trioxo - 4 - methyl - isochinolin** bzw. **5.7 - Dioxy - 1-oxo-4-methyl-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{10}H_9O_3N$, Formel VII bzw. VIII, **5.7-Dioxy-4-methyl-isocarbostryl**. B. Aus 5.7-Dioxy-4-methyl-isocumarin (Bd. XVIII, S. 105) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak über 100° (FRITSCH, D. R. P. 73700; *Frdl.* 3, 970). — Schmilzt oberhalb 300° .



1-Oxy-5.7-diäthoxy-4-methyl-isochinolin $C_{14}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5.7-Diäthoxy-4-methyl-isocumarin (Bd. XVIII, S. 105) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak über 100° (FRITSCH, D. R. P. 73700; *Frdl.* 3, 970). — F: 218° .

3. **2-[β,β',β'' -Trioxy-tert.-butyl]-chinolin, ω,ω,ω -Tris-oxy-methyl-chinaldin** $C_{13}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus ω,ω -Bis-oxy-methyl-chinaldin beim Erwärmen mit 40%iger Form-

aldehyd-Lösung im Rohr auf dem Wasserbad (KOENIGS, B. 32, 228). — Krystalle (aus Benzol). F: 143° . Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, löslich in Essigester, schwer löslich in Benzol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure auf dem Wasserbad Chinolin-carbonsäure-(2). Bei Einw. von rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr bei 150 – 160° entstehen 2-Isopropyl-chinolin und ein jodhaltiges Produkt (Krystalle aus Methanol; F: 132 – 134°). Gibt mit Acetanhydrid eine harzige Acetylverbindung. — $C_{13}H_{15}O_3N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 143 – 146° . — $C_{13}H_{15}O_3N + HCl + AuCl_4 + H_2O$. Gelbe Blättchen. F: 86° . Die bei 110° getrocknete Substanz schmilzt bei 122 – 123° . — Chloroplatinat. Leicht löslich.



6. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.

Trioxy-Verbindung $C_{16}H_{19}O_3N = HNC_{16}H_{13}(OH)_3$.

„Thebainol“ $C_{16}H_{19}O_3N$, das von PSCHORR, *B.* **38**, 3162, 3167 als $CH_3 \cdot NC_{16}H_{13}(OH)_3 \cdot O \cdot CH_3$ aufgefaßt wurde (vgl. indessen GULLAND, ROBINSON, *Soc.* **123** [1923], 999; SCHÖFF, BORKOWSKY, *A.* **458** [1927], 164), s. bei Thebain, Syst. No. 4786.

7. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$.

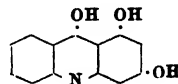
Trioxy-Verbindung $C_{16}H_{17}O_3N = HNC_{16}H_{13}(OH)_3$.

Verbindung $C_{16}H_{17}O_3N$, vielleicht $CH_3 \cdot NC_{16}H_{13}(OH)_3 \cdot O \cdot CH_3$, s. bei Dihydrothebain, Syst. No. 4786.

Dihydrothebain $C_{16}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot NC_{16}H_{13}(OH)(O \cdot CH_3)_2$, s. bei Thebain, Syst. No. 4786.

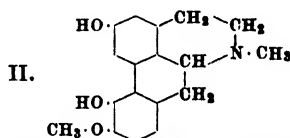
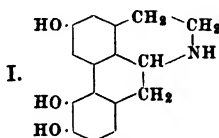
8. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$.

1. 1.3.9-Trioxy-acridin, 1.3-Dioxy-acridol $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.3-Dioxy-acridon, Syst. No. 3240.



2. 3.4.6-Trioxy-noraporphin¹⁾
 $C_{16}H_{15}O_3N$, Formel I.

4.6-Dioxy-8-methoxy-aporphin¹⁾, Morphothebain $C_{16}H_{19}O_3N$, Formel II. Zur Konstitution vgl. FREUND, HOLTHOF, *B.* **32**, 173;



PSCHORR, HALLE, *B.* **40**, 2004; PSCH., *A.* **373** [1910], 55; PSCH., KNÖFFLER, *A.* **382** [1911], 51. — *B.* Das saure Hydrochlorid bzw. das saure Hydrobromid entsteht beim Erwärmen von Thebain (Syst. No. 4786) mit konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure im Rohr auf etwa 90° (HOWARD, *B.* **17**, 529; FREUND, HOLTHOF, *B.* **32**, 188; KNORR, PSCHORR, *B.* **38**, 3154; vgl. SCHÖFF, BORKOWSKY, *A.* **458** [1927], 152). Salzsäures Morphothebain entsteht auch beim Erhitzen von Kodeinon mit rauchender Salzsäure auf 100° (KN., *B.* **36**, 3083). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol), bläuliche Krystalle (aus Methanol). Rhombisch(?) (F., HOL.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 947). F: 190—191° (How.), 192—193° (F., HOL.), ca. 197° (Zers.) (KN.; KN., PSCH.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (How.); schwer löslich in Methanol und Benzol, leichter in Xylol und Nitrobenzol (F., HOL.). Löslich in überschüssigen Alkalien, farblos löslich in konz. Schwefelsäure (How.; F., HOL.). — Beim Erwärmen mit Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad entsteht Morphothebainjodmethylat (S. 206) (HOWARD, ROSEB, *B.* **19**, 1598). Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung in einem mit Stickstoff gefüllten Rohr auf 100° Dimethyl-morphothebainmethin-jodmethylat (Bd. XIII, S. 837) (KN., PSCH.; vgl. PSCH., HALLE, *B.* **40**, 2004; KN., HÖRLEIN, *B.* **40**, 3348). Reaktionen mit Äthyljodid und mit Benzylchlorid: How., R. Beim Kochen des Hydrochlorids mit überschüssigem Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 6-Methoxy-3.5-diacetoxy-1-[β-acetylmethylamino-äthyl]-phenanthren (Bd. XIII, S. 837) (F., HOL., *B.* **32**, 190; KN., PSCH.; PSCH., HA.; KN., HÖ.; vgl. a. HOWARD, *B.* **17**, 531). Kocht man salzsaures Morphothebain mit Benzoylchlorid, so erhält man 6-Methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-[β-benzoylmethylamino-äthyl]-phenanthren (KN., PSCH., *B.* **38**, 3155; PSCH., HA.; KN., HÖ.). — Ist nicht giftig (How., R.). — Neutrales Hydrochlorid $C_{16}H_{19}O_3N + HCl$. *B.* Aus dem sauren Hydrochlorid (s. u.) beim Erwärmen mit Alkohol (How., *B.* **17**, 529; SCHÖFF, BORKOWSKY, *A.* **458** [1927], 174). F: 256—260° (F., HOL., *B.* **32**, 189), 254—255° (unkorr.) (SCH., Privatmitteilung). Unlöslich in Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser (How.). — Saures Hydrochlorid $2C_{16}H_{19}O_3N + 3HCl$. *B.* s. o. Nadeln (How.). F: 254—255° (SCH., B.). — Neutrales Hydrobromid $C_{16}H_{19}O_3N + HBr$. Nadeln (aus Wasser). F: 270—275° (F., HOL., *B.* **32**, 189; vgl. a. How.). — Saures Hydrobromid. Krystalle (How.). — $C_{16}H_{19}O_3N + HI$.

¹⁾ Zu diesem Namen vgl. Bd. XX, S. 479.

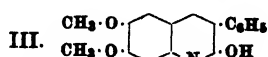
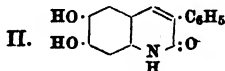
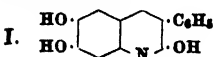
Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 243—244° (F., HOL.). — $2C_{15}H_{11}O_2N + H_2SO_4 + aq.$ Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (How.). — $C_{15}H_{11}O_2N + HNO_3 + aq.$ Krystalle. Nimmt beim Umkrystallisieren aus Wasser eine violette Färbung an (How.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

Morphothebain-hydroxymethylat $C_{15}H_{13}O_3N = (HO)(CH_2)_2NC_{10}H_7(OH)_2 \cdot O \cdot CH_2$. B. Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Morphebain mit Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (HOWARD, ROSE, B. 19, 1598). — Jodid $C_{15}H_{13}O_3N \cdot I$. Krystalle (aus Essigsäure). F: 221—222° (FREUND, HOLTHOF, B. 33, 191). Unlöslich in Alkohol (How., R.). Einw. von Alkalien: FR., HOL. Beim Behandeln mit Dimethylsulfat in verd. Natronlauge und Eintragen von Methyljodid in die warme Reaktionsmischung erhält man Dimethylmorphothebainmethin-jodmethylat (Bd. XIII, S. 837) (KNORR, PSCHOBB, B. 33, 3156; vgl. PSCH., HALLE, B. 40, 2004; KN., HÖRLIN, B. 40, 3348).

9. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$.

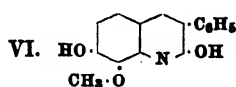
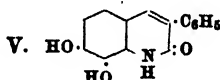
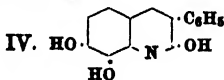
1. Trioxy-Verbindungen $C_{15}H_{11}O_3N$.

1. **2.6.7-Triox-3-phenyl-chinolin** bzw. **6.7-Dioxy-2-oxo-3-phenyl-1.2-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}O_3N$, Formel I bzw. II, **6.7-Dioxy-3-phenyl-carbostyryl**.



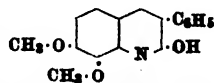
2-Oxy-6.7-dimethoxy-3-phenyl-chinolin, **6.7-Dimethoxy-3-phenyl-carbostyryl** $C_{17}H_{15}O_3N$, Formel III. B. Aus 6-Amino-3.4-dimethoxy- α -phenyl-zimtsäure beim Erhitzen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (PSCHOBB, BUCKOW, B. 33, 1830). — Nadeln (aus Alkohol). F: 261° (korr.).

2. **2.7.8-Triox-3-phenyl-chinolin** bzw. **7.8-Dioxy-2-oxo-3-phenyl-1.2-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}O_3N$, Formel IV bzw. V, **7.8-Dioxy-3-phenyl-carbostyryl**.

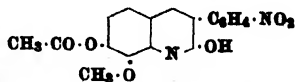


2.7-Dioxy-8-methoxy-3-phenyl-chinolin, **7-Oxy-8-methoxy-3-phenyl-carbostyryl** $C_{17}H_{15}O_3N$, Formel VI. B. Aus 2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy- α -phenyl-zimtsäure durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak und Ansäuern der stark gekühlten Reaktionsmischung (PSCHOBB, SUMULEANU, B. 33, 1822). — Nadeln (aus Toluol). F: 243° (korr.). Leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Toluol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

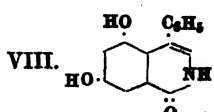
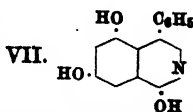
2-Oxy-7.8-dimethoxy-3-phenyl-chinolin, **7.8-Dimethoxy-3-phenyl-carbostyryl** $C_{17}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Amino-3.4-dimethoxy- α -phenyl-zimtsäure durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure, besser mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure (PSCHOBB, SUMULEANU, B. 33, 1818). — Nadeln (aus Toluol). F: 247—248° (korr.).



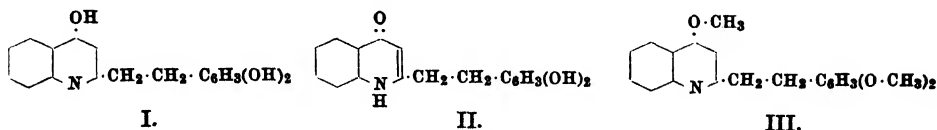
2-Oxy-8-methoxy-7-acetoxy-3-[2-nitro-phenyl]-chinolin, **8-Methoxy-7-acetoxy-3-[2-nitro-phenyl]-carbostyryl** $C_{19}H_{13}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Amino-vanillin (Bd. XIV, S. 252) und 2-Nitro-phenyl-essigsäure (Bd. IX, S. 454) beim Erhitzen mit Acetanhydrid (PSCHOBB, B. 39, 3122). — Quadratische Prismen (aus Eisessig). F: 261° (korr.).



3. **1.5.7-Triox-4-phenyl-isochinolin** bzw. **5.7-Dioxy-1-oxo-4-phenyl-1.2-dihydro-isochinolin** $C_{15}H_{11}O_3N$, Formel VII bzw. VIII, **5.7-Dioxy-4-phenyl-isocarbo-styryl**. B. Aus 5.7-Dioxy-4-phenyl-isocoumarin (Bd. XVIII, S. 131) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak über 100° (FRITSCH, D. R. P. 73700; Frl. 3, 970). — Schmilzt oberhalb 300°.



2. 4-Oxy-2-[3.4-dioxy- β -phenäthyl]-chinolin, 4-Oxy- ω -[3.4-dioxy-benzyl]-chinaldin bezw. 4-Oxo-2-[3.4-dioxy- β -phenäthyl]-1.4-dihydro-chinolin $C_{17}H_{15}O_3N$, Formel I bezw. II.



4-Methoxy-2-[3.4-dimethoxy- β -phenäthyl]-chinolin, 4-Methoxy- ω -veratryl-chinaldin, Galipin, Galipein $C_{20}H_{21}O_5N$, Formel III. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt (TROEGER, MÜLLER, *Ar.* 248, 7). Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. TROEGER, BÖNICKE, *Ar.* 258 [1920], 253; SPÄTH, BRUNNER, *B.* 57 [1924], 1245; SP., EBERSTALLER, *B.* 57, 1687.

Die unter dem Namen Galipidin von BECKURTS, NEHRING, *Ar.* 229, 602; BE., FRERICHS, *C.* 1903 II, 1010; *Ar.* 243, 485 und TROEGER, MÜLLER, *C.* 1909 II, 1570; *Ar.* 248, 20 beschriebene Verbindung erwies sich als (wahrscheinlich nicht ganz reines) Galipin (vgl. Tr., KROSEBERG, *Ar.* 250 [1912], 495; Tr., BÖNICKE, *Ar.* 258 [1920], 274, 277).

V. Galipin findet sich neben Cusparin und anderen Alkaloiden in der Rinde von *Cusparia trifoliata* (*Galipea officinalis*, Angosturabaum) (KÖRNER, BÖHRINGER, *G.* 13, 363, 365; BECKURTS, NEHRING, *Ar.* 229, 591, 597). Es läßt sich von Cusparin durch die größere Löslichkeit seiner Salze, insbesondere des Oxalats, trennen (vgl. Kö., Böh., *G.* 13, 365; TROEGER, KROSEBERG, *Ar.* 250 [1912], 494). Zur Gewinnung und Trennung des Galipins von anderen Alkaloiden der Angostura-Rinde vgl. a. BE., N., *Ar.* 229, 593, 597; BE., FRERICHS, *C.* 1903 II, 1010; *Ar.* 243, 470; Tr., MÜLLER, *Ar.* 248, 2; SPÄTH, EBERSTALLER, *B.* 57 [1924], 1689.

Farblose Nadeln (aus Petroläther), Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 115,5° (KÖRNER, BÖHRINGER, *G.* 13, 365; BECKURTS, NEHRING, *Ar.* 229, 598). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, leicht in Äther, schwer in Petroläther (BE., N.). Gibt mit organischen Säuren, z. B. Essigsäure oder Weinsäure, krystallinische Salze (BE., FRERICHS, *C.* 1903 II, 1010; *Ar.* 243, 470). — Wird durch Chromschwefelsäure zu Veratrum-säure oxidiert; daneben lassen sich geringe Mengen eines Amins C_8H_9N und einer stickstoffhaltigen Säure vom Schmelzpunkt 241—247° isolieren (Tr., MÜLLER, *C.* 1909 II, 1570; *Ar.* 248, 7; vgl. SPÄTH, BRUNNER, *B.* 57 [1924], 1246). Bei der Oxydation von schwefelsaurem Galipin mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entstehen neben Spuren von Veratrum-säure 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3340) und eine Säure $C_8H_7O_4N$ (?) vom Schmelzpunkt 244—246° (s. u.); wird Kaliumpermanganat nur solange zugesetzt, bis unverändertes Galipin nicht mehr nachweisbar ist, so entstehen neben reichlichen Mengen von Veratrum-säure 4-Methoxy-chinolin-carbonsäure-(2) und in geringer Menge eine Säure vom Schmelzpunkt 165—166° (Tr., MÜ., *C.* 1909 II, 1570; *Ar.* 248, 13, 16, 19; vgl. Tr., KROSEBERG, *Ar.* 250 [1912], 501, 518, 523; Tr., BÖNICKE, *Ar.* 258 [1920], 254; SP., BR., *B.* 57 [1924], 1243, 1245). Bei der Kalischmelze entsteht Protocatechusäure (BE., Fr., *Ar.* 243, 487). Über Einw. von Bromwasser vgl. BE., Fr., *Ar.* 243, 487. Die Lösung von Galipin in konz. Schwefelsäure zeigt bei raschem Durchziehen eines Krystalls von Kaliumdichromat bläuliche Streifen, die bald in grünliches Gelb übergehen (BE., N.). Weitere Farbreaktionen: BE., N.

$C_{20}H_{21}O_5N + HCl + 4H_2O$. Farblose (vgl. TROEGER, KROSEBERG, *Ar.* 250 [1912], 529; SPÄTH, EBERSTALLER, *B.* 57 [1924], 1688) Blättchen. Sehr leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser und Alkohol (BECKURTS, NEHRING, *Ar.* 229, 599; vgl. BE., N., *Ar.* 229, 603; BE., FRERICHS, *Ar.* 243, 486). — $C_{20}H_{21}O_5N + HBr$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (BE., N., *Ar.* 229, 600; vgl. BE., N., *Ar.* 229, 603; BE., Fr., *Ar.* 243, 486). — $C_{20}H_{21}O_5N + HI$. Gelbe Krystalle. F: 178° (Tr., BÖNICKE, *Ar.* 258 [1920], 258; vgl. BE., Fr., *Ar.* 243, 486). — $2C_{20}H_{21}O_5N + H_2SO_4 + 7H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: ca. 50° (KÖRNER, BÖHRINGER, *G.* 13, 366). Zersetzt sich bei 100° (Kö., Böh.) unter Bildung von Entmethylierungsprodukten (Tr., Bön., *Ar.* 258 [1920], 256). — $C_{20}H_{21}O_5N + H_2SO_4$ (bei 105°). Nadeln (BE., N., *Ar.* 229, 600). — $C_{20}H_{21}O_5N + HCl + AuCl_3$. Mikroskopische Nadeln. F: 175—176°; schwer löslich in Wasser und Alkohol (BE., N., *Ar.* 229, 601, 604). — $2C_{20}H_{21}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln. F: 174—175°; schwer löslich in Wasser und verd. Alkohol (BE., N., *Ar.* 229, 601, 604).

Säure $C_8H_7O_4N$ (?). B. Neben anderen Produkten bei der Oxydation von schwefelsaurem Galipin mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (TROEGER, MÜLLER, *C.* 1909 II, 1570; *Ar.* 248, 15; vgl. Tr., KROSEBERG, *Ar.* 250 [1912], 501; Tr., BÖNICKE, *Ar.* 258 [1920], 254; SPÄTH, BRUNNER, *B.* 57 [1924], 1243). — F: 244—246°.

Galipin - hydroxymethylat $C_{21}H_{25}O_4N = (HO)(CH_3)NC_6H_5(O \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)_2$. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Galipin mit Methyljodid in Alkohol (BECKURTS, NEHRING, *Ar.* **239**, 601, 604; BE., FRERICHS, *Ar.* **243**, 487; vgl. TROEGER, BÖNICKE, *Ar.* **258** [1920], 259, 276). — Das Jodid liefert beim Behandeln mit Kalilauge

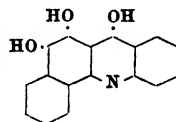
Isogalipin („Methylgalipidin“) $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown N(CH_3) \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)_2 \end{array}$ (Syst. No. 3240)

(BE., FR., *Ar.* **243**, 489; vgl. TR., BÖ., *Ar.* **258** [1920], 276; SPÄTH, BRUNNER, *B.* **57** [1924], 1245). — $C_{21}H_{24}O_3N \cdot Cl$. Grünlichgelbe Nadeln (BE., FR.). — $C_{21}H_{24}O_3N \cdot I$. Gelbe Nadeln. F: 146° (BE., N., *Ar.* **239**, 602). — $C_{21}H_{24}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$. Amorphes Pulver. F: 119° (BE., FR.). — $2C_{21}H_{24}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbes, amorphes Pulver. F: 187° (BE., FR.).

Galipin-hydroxyäthylat $C_{22}H_{27}O_4N = (HO)(C_2H_5)NC_6H_5(O \cdot CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5(O \cdot CH_2)_2$. B. Das (wahrscheinlich nicht ganz reine) Jodid wurde beim Erhitzen der Komponenten im Rohr auf 100° erhalten (BECKURTS, FRERICHS, *Ar.* **243**, 490; vgl. TROEGER, BÖNICKE, *Ar.* **258** [1920], 274). — $C_{22}H_{26}O_3N \cdot I$. Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 102° zu schmelzen, ist bei ca. 140–142° klar geschmolzen (BE., F.). — $C_{22}H_{26}O_3N \cdot Cl + AuCl_3 + 2H_2O$. Gelbes, amorphes Pulver. F: ca. 142° (BE., F.).

10. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$.

1. 1.2.9-Trioxy-3.4-benzo-acridin, 1.2-Dioxy-3.4-benzo-acridol $C_{17}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.2-Dioxy-3.4-benzo-acridon, Syst. No. 3240.



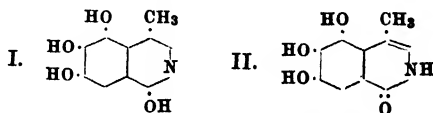
2. Trioxy-Verbindung $C_{22}H_{21}O_3N = HNC_{16}H_{13}(C_6H_5)(OH)_3$.

Nor-phenyldihydrothebain $C_{22}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot NC_{16}H_{13}(C_6H_5)(OH)_3$ und Phenyl-dihydrothebain $C_{25}H_{27}O_3N = CH_3 \cdot NC_{16}H_{13}(C_6H_5)(OH)(O \cdot CH_2)_2$ s. bei Thebain, Syst. No. 4786.

D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$.

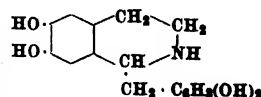
1.5.6.7-Tetraoxy-4-methyl-isochinolin bzw. 5.6.7-Trioxy-1-oxo-4-methyl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{16}H_{10}O_4N$, Formel I bzw. II, 5.6.7-Trioxy-4-methyl-isocarbostryl. B. Durch Erhitzen von 5.6.7-Trioxy-4-methyl-isocumarin



(Bd. XVIII, S. 170) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120–130° (FRITSCH, *B.* **26**, 420; D. R. P. 73700; *Frdl.* **3**, 970). — Schmilzt oberhalb 300° (FR., D. R. P. 73700).

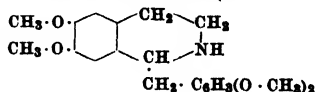
2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$.

6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Py-Tetrahydro-papaverolin $C_{16}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Das Hydrochlorid entsteht durch 3-stdg. Erhitzen von Py-Tetrahydro-papaverin-hydrochlorid mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170–175° (PYMAN, *Soc.* **95**, 1619). — $C_{16}H_{17}O_4N + HCl$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser). F: 291–293° (KORR.) (ZERS.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. Reduziert kalte ammoniakalische Silbernitrat-Lösung und siedende FEHLINGSche Lösung. Die durch Eisenchlorid hervorgerufene Grünfärbung geht schnell in Amethystfarbe über.



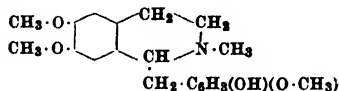
6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 6.7-Dimethoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Py-Tetrahydro-papaverin

$C_{30}H_{35}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Von FREUND, BECK, B. 37, 3322 ursprünglich als „Isotetrahydropapaverin“ bezeichnet. Zur Konstitution vgl. PYMAN, Soc. 95, 1610. — B. Durch Kochen von Papaverin mit Zinn und einem Gemisch von konz. Salzsäure und Alkohol (P., Soc. 95, 1614). Durch elektrolytische Reduktion von Papaveraldin (Syst. No. 3241) in warmer, wäßrig-schwefelsaurer Lösung (F., B.). — Amorph. Mäßig löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther, leicht löslich in anderen organischen Mitteln (P., Soc. 95, 1614). — Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure führt zu 6.7-Dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolin (S. 170) (P., Soc. 95, 1752). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° bis 175° entsteht unter Abspaltung von Methylchlorid Py-Tetrahydro-papaverolin (P., Soc. 95, 1619). Bei Einw. von Methyljodid in feuchtem Äther liefert die Base ein Gemisch von Py-Tetrahydro-papaverin-hydrojodid, Laudanosin-hydrojodid und Laudanosin-jod-methylat (P., Soc. 95, 1616). — Physiologische Wirkung: HEINZ, B. 37, 3323. — Salze: P., Soc. 95, 1615. — $C_{30}H_{35}O_4N + HCl$. Krystallinisch (aus Alkohol); F: 217—219° (korr.). Prismen (aus Wasser) mit $4\frac{1}{2}H_2O$; F: 83—85° (korr.). Verliert bei 100° $3\frac{1}{2}H_2O$. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $C_{30}H_{35}O_4N + HI$. Prismen (aus Wasser). F: 259° bis 260° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Äther. — $C_{30}H_{35}O_4N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol); F: 176° (korr.) (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{30}H_{35}O_4N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 161—162° (korr.) (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.



2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[3-oxy-4-methoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-isovanillyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin

$C_{30}H_{35}O_4N$, s. nebenstehende Formel.

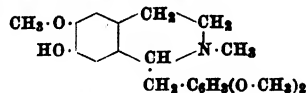


a) Linksdrehende Form, Laudanidin, von KAUDER, Ar. 228, 424 als Tritopin beschrieben. — *Vorkommen*. In sehr geringer Menge im Opium (K.; HESSE, A. 282, 208). — *Darst.* Bleibt nach Abscheidung von Morphin, Codein, Narcein, Thebain, Papaverin und Narkotin mit Laudanin in den Mutterlaugen (K.); zur Trennung von Laudanin verwertet man die größere Löslichkeit des Laudanidin-hydrochlorids in Salzsäure (H.). — Prismen (aus Alkohol). F: 182° (K.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Äther, kaum in Petroläther; löslich in ca. 40 Tln. siedendem Alkohol (K.). $[\alpha]_D^{25}$: —88° (Chloroform; c = 5) (H.). — Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1.7) entsteht unter Abspaltung von 3 Mol Methyljodid eine sehr veränderliche, amorphe Base (H.). Gleich im Verhalten zu Alkalien, Schwefelsäure und Eisenchlorid dem Laudanin (H.). — Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf 85° entsteht ein Acetylderivat (?) $C_{32}H_{37}O_5N$ (Krystalle mit $1H_2O$ aus verd. Alkohol; schmilzt gegen 98° und wird dabei wasserfrei; leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton, schwer in verd. Alkohol, kaum in Äther und Wasser; löslich in Alkalien; gibt in alkoh. Lösung intensiv dunkelgrüne Eisenchloridreaktion). — $C_{30}H_{35}O_4N + HI$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem, reichlich in heißem Wasser (H.). — $C_{30}H_{35}O_4N + HI + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol (K.). — $2C_{30}H_{35}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Flocken. Etwas löslich in kaltem Wasser (K.), ziemlich löslich in Salzsäure (H.). — Saures Oxalat $C_{30}H_{35}O_4N + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (H.).

b) Inaktive Form, Laudanin. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, M. 41 [1920], 297. — *Vorkommen*. Im Opium (HESSE, A. 153, 49; KAUDER, Ar. 228, 431; STARKENSTEIN, in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 818). — *Darst.* s. o. bei Laudanidin. — Prismen (aus verd. Alkohol oder verdunstendem Chloroform-Alkohol). Rhombisch (BIUMBECH, M. 13, 694). F: 166° (H., A. Spl. 8, 273). D₄ (fest): 1,2555 (SCHRÖDER, B. 13, 1075). Leicht löslich in Chloroform und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (H., A. 153, 53); löst sich bei 18° in 647 Tln. Äther (H., A. Spl. 8, 273). Optisch inaktiv (GOLDSCHMIDT, M. 13, 693; H., A. 282, 208). Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, Soc. 88, 626. — Wird durch alkal. Kaliumpermanganat-Lösung unter Bildung von Metahemipinsäure oxydiert (G.). Gibt mit Methyljodid und Alkalimethylat das Jodmethylat und etwas dl-Laudanosin, mit Äthyljodid und Alkaliäthylat hauptsächlich Laudanin-äthyläther (H., J. pr. [2] 65, 43). — Laudanin ist geschmacklos, die Salze schmecken bitter (H., A. 153, 54). Es steigert in kleinen Dosen die Atemfrequenz; in größeren bewirkt es Tetanus und Trismus (vgl. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 1008). — Färbt konz. Schwefelsäure bei 20° schwach rosa, bei ca. 150° rot-violett (H., A. Spl. 8, 273). Mit Eisenchlorid entsteht eine smaragdgrüne Färbung (H., A. 153, 54). — $NaC_{30}H_{34}O_4N + 4H_2O$. Prismen (H., J. pr. [2] 65, 42). — $C_{30}H_{35}O_4N + HCl + 6H_2O$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in

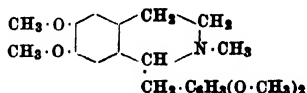
konz. Salzsäure (H., *A. Spl.* 8, 275). — $C_{20}H_{25}O_4N + HBr + 2H_2O$. Krystallwarzen. Leicht löslich in Alkohol; löst sich bei 20° in 29 Tln. Wasser (H., *A. Spl.* 8, 275). — $C_{20}H_{25}O_4N + HI + H_2O$. Krystallinisch. Schmilzt wasserfrei gegen 130°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser; bei 15° in 500 Tln. Wasser löslich (H., *A. Spl.* 8, 276). — $C_{20}H_{25}O_4N + H_2SO_4 + 4H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in kalter verdünnter Schwefelsäure (H., *A. Spl.* 8, 277). — $2C_{20}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelb, amorph. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (H., *A. Spl.* 8, 279). — Saures Oxalat $C_{20}H_{25}O_4N + C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Prismen. Schmilzt wasserfrei bei ca. 110°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser; löst sich bei 10° in 45,7 Tln. Wasser (H., *A. Spl.* 8, 277). — Saures Tartrat $C_{20}H_{25}O_4N + C_4H_4O_6 + 3H_2O$. Prismen. Verliert im Exsiccator ca. $2H_2O$, wird bei 100° wasserfrei; löst sich bei 15° in 20,6 Tln. Wasser (H., *A. Spl.* 8, 278).

2-Methyl-7-oxy-6-methoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Methyl-7-oxy-6-methoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Kodamin $C_{20}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, EPSTEIN, *B.* 59 [1926], 2791. — V. und Darst. Findet sich im Opium und wird aus der äther. Mutterlauge des Laudanins gewonnen; man befreit es von beigemengtem Mekonidin durch Kochen mit verd.



Schwefelsäure (Hesse, *A.* 153, 56). — Prismen (aus Benzin). F: 126° (H., *A. Spl.* 8, 280). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzin, leicht in Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser (H., *A.* 153, 56). — Färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün; löst sich in konz. Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe; reine konz. Schwefelsäure löst bei 20° farblos, bei 150° rotviolett, ferrisalzhaltige Schwefelsäure bei 20° grünlichblau, bei 150° dunkelviolett (H., *B.* 4, 697; *A. Spl.* 8, 281). — $C_{20}H_{25}O_4N + HI + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser (H., *A. Spl.* 8, 283). — $2C_{20}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelb, amorph. Zersetzt sich von 110° ab; sehr schwer löslich in Wasser (H., *A. Spl.* 8, 283).

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Laudanosin $C_{21}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



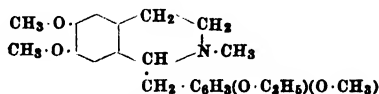
a) Rechtsdrehende Form, d-Laudanosin. V. Im Opium; wird aus den weinsäuren Mutterlauge des Thebains isoliert (Hesse, *B.* 4, 696; *A. Spl.* 8, 321). — B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mittels Chinassäure; das Salz der d-Form ist leichter löslich (PICTET, ATHANASESCU, *B.* 33, 2350). — Nadeln (aus Petroläther), Prismen (aus Alkohol). F: 89°; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in warmem Petroläther, leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform; löst sich bei 16° in 19,3 Tln. Äther (H., *A. Spl.* 8, 322). Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 83, 626. $[\alpha]_D^{25}$: +106,1° (Alkohol; c = 1,6) (P., A.). $[\alpha]_D^{25}$: +105° (Alkohol; c = 2), +56° (Chloroform; c = 2), +108,4° (verd. Salzsäure; c = 2) (H., *A.* 176, 202). — Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure entstehen 2-Methyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumsulfat (S. 170), Veratrumaldehyd (PYMAN, *Soc.* 95, 1269) und 2.3.6.7-Tetramethoxy-9.10-dihydro-anthracen (*Ergw.* Bd. VI, S. 577) (BHAGWAT, MOORE, *Py.*, *Soc.* 1931, 443). — Der Geschmack der Base ist schwach, der ihrer Salze äußerst bitter (H., *A. Spl.* 8, 322). Zur physiologischen Wirkung vgl. HEFFTER, Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 1006. — Konz. Schwefelsäure löst schwach rosa, bei ca. 150° rotviolett, ferrisalzhaltige Schwefelsäure bei ca. 20° braunrot, bei ca. 150° grün, dann dunkelviolett (H., *A. Spl.* 8, 323). — Salze: H., *A. Spl.* 8, 324. — $C_{21}H_{27}O_4N + HI + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und siedendem Wasser. — $2C_{21}H_{27}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelb, amorph. Unlöslich in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser. — Saures Oxalat $C_{21}H_{27}O_4N + C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser.

b) Linksdrehende Form, l-Laudanosin. B. Aus der inakt. Form durch Spaltung mittels Chinassäure (PICTET, ATHANASESCU, *B.* 33, 2350). — Krystalle (aus Petroläther). F: 89°. $[\alpha]_D^{25}$: -105,4° (Alkohol; c = 3). — Chinassaures Salz. Nadeln (aus Chloroform-Benzol). F: 120°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

c) Inakt. Form, N-Methyl-Py-tetrahydro-papaverin, dl-Laudanosin. B. Das Hydrochlorid entsteht neben anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Py-tetrahydro-papaverin in feuchtem Äther (PYMAN, *Soc.* 95, 1616). In geringer Menge aus Laudanin mit Methyljodid und methylalkoholischem Alkali (Hesse, *J. pr.* [2] 66, 43). Man erwärmt 3.4-Dihydro-papaverin mit Methyljodid in Methanol, setzt das erhaltene Jod-methylat mit Silberchlorid um und reduziert das Chlormethylat mit Zinn und heißer konzentrierter Salzsäure (PICTET, FINKELSTEIN, *C. r.* 143, 927; *B.* 42, 1987; *C.* 1910 I, 1621). Durch Reduktion von Papaverin-chlormethylat mit Zinn und konz. Salzsäure (PI., ATHA-

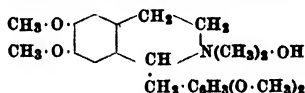
NASESCU, B. 33, 2347). Durch Vereinigung von d- und l-Laudanosin in Alkohol (Pr., A.). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Petroläther). F: 115°; unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Petroläther, ziemlich schwer in heißem Petroläther und Wasser, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, leicht in Methanol, Aceton und Benzol, sehr leicht in Chloroform und heißem Alkohol (Pr., A.). — Löst sich durch Chinasäure in die optischen Komponenten spalten (Pr., A.). Gibt beim Erwärmen mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbad ein Additionsprodukt, das beim Kochen mit 15%iger Kalilauge in 4.5.3'.4'-Tetramethoxy-2-[β-dimethylamino-äthyl]-stilben (Bd. XIII, S. 843) übergeht (DECKER, GALATTY, B. 42, 1179). — Physiologische Wirkung: BABEL, B. 33, 2353. — Konz. Schwefelsäure löst blaßrosa, bei 130° violett; mit einer Lösung von seleniger Säure in konz. Schwefelsäure entsteht eine erst purpurrote, dann braunrote Färbung (Pr., F.). — Hydrochlorid. F: ca. 123°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (Pr., A.). — $C_{21}H_{27}O_4N + HI$. F: 201° bis 203° (korr.); schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (Pr.). — Chloraurat. Rotgelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 163° (Pr., F.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). F: 172° (Pr., A.). — $2C_{21}H_{27}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver (aus Wasser). F: 160° (Zers.) (Pr., A.). — Pikrat $C_{21}H_{27}O_4N + C_8H_5O_2N_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 175° (Pr., F.).

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[4-methoxy-3-äthoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Laudanin-äthyläther $C_{22}H_{29}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Laudanin durch Behandeln mit Äthyljodid und alkoh. Alkali (HESSE, J. pr. [2] 65, 44). —

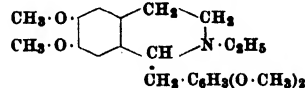


Amorph. Schmilzt bei 40–50°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, sehr schwer in Petroläther. — $C_{22}H_{29}O_4N + HCl + 5H_2O$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_{22}H_{29}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelb, krystallinisch.

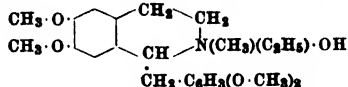
2.2-Dimethyl-6.7-dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd, 2.2-Dimethyl-6.7-dimethoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd, Laudanosin-hydroxymethylat $C_{23}H_{29}O_5N$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{23}H_{29}O_4N \cdot I$. B. Durch Kochen von dl-Laudanosin mit Methyljodid in Methanol (PIOTET, ATHANASESCU, B. 33, 2349). Neben anderen Produkten bei der Einw. von Methyljodid auf Py-Tetrahydro-papaverin in feuchtem Äther (PYMAN, Soc. 95, 1616). Kry-



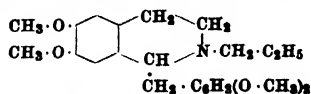
2-Äthyl-6.7-dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Äthyl-6.7-dimethoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Äthyl-Py-tetrahydro-papaverin $C_{23}H_{29}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Papaverin-chloräthylat durch Reduktion mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PYMAN, Soc. 95, 1744). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89° (korr.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein 2-Äthyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumsulfat (S. 171). — Pikrat $C_{23}H_{29}O_4N + C_8H_5O_2N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 167–170° (korr.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.



2-Methyl-2-äthyl-6.7-dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd, 2-Methyl-2-äthyl-6.7-dimethoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinoliniumhydroxyd, Laudanosin-hydroxyäthylat $C_{24}H_{31}O_5N$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{24}H_{31}O_4N \cdot I$. B. Durch Kochen von dl-Laudanosin mit Äthyljodid in Alkohol (PIOTET, ATHANASESCU, B. 33, 2349). Krystalle (aus Alkohol). F: 202–203°. Löslich in Chloroform, Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.



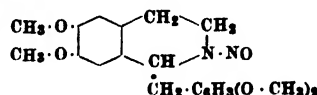
2-Propyl-6.7-dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 2-Propyl-6.7-dimethoxy-1-veratryl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Propyl-Py-tetrahydro-papaverin $C_{25}H_{31}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von Papaverin-chlorpropylat (PYMAN, Soc. 95, 1747). — Amorph. Liefert bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure 2-Propyl-6.7-dimethoxy-3.4-dihydro-isochinoliniumsulfat. — Pikrat $C_{25}H_{31}O_4N + C_8H_5O_2N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 122–125° (korr.). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.



2-Benzoyl-6,7-dimethoxy-1-[3,4-dimethoxy-benzyl]-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, 2-Benzoyl-6,7-dimethoxy-1-veratryl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, N-Benzoyl-Py-tetrahydro-papaverin $C_{27}H_{29}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Benzoylierung von Py-tetrahydro-papaverin in Chloroform nach SCHOTTEN-BAUMANN (PYMAN, *Soc.* 95, 1617). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 159—160° (korr.) Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, schwer in Alkohol und Aceton, leicht in Chloroform. Wird durch Braunstein und Schwefelsäure zu 6,7-Dimethoxy-3,4-dihydro-isochinolin, Veratraldehyd und Benzoesäure oxydiert. Brom in Chloroform erzeugt x-Brom-N-benzoyl-Py-tetrahydro-papaverin. x-Brom-[N-benzoyl-Py-tetrahydro-papaverin] $C_{27}H_{25}O_5NBr$. *B.* Aus N-Benzoyl-Py-tetrahydro-papaverin und Brom in Chloroform (PYMAN, *Soc.* 95, 1617). — Quadratische Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 185—186° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.



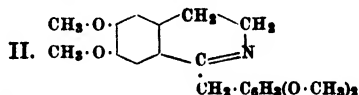
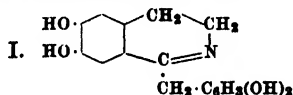
N-Nitroso-Py-tetrahydro-papaverin $C_{20}H_{24}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Py-Tetrahydro-papaverin in warmer verdünnter Salzsäure mit Kaliumnitrit (FREUND, BECK, *B.* 37, 3322). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 138°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure wieder Py-Tetrahydro-papaverin.



3. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_4N$.

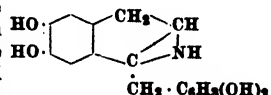
1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{15}O_4N$.

1. 6,7-Dioxy-1-[3,4-dioxy-benzyl]-3,4-dihydro-isochinolin, 3,4-Dihydro-papaverolin $C_{16}H_{15}O_4N$, Formel I.

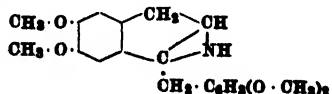


6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxy-benzyl]-3,4-dihydro-isochinolin, 6,7-Dimethoxy-1-veratryl-3,4-dihydro-isochinolin, 3,4-Dihydro-papaverin $C_{20}H_{23}O_5N$, Formel II. *B.* Durch $\frac{1}{4}$ -stündiges Kochen von Homoveratrylhomoveratrylamin (Bd. XIII, S. 801) mit 2 Tln. Phosphorpentoxyd in Xylol (PICTET, FINKELSTEIN, *C. r.* 148, 926; *B.* 42, 1987; *C.* 1910 I, 1621). — Langsam erstarrendes Öl. *F.*: ca. 90°. Unlöslich in Wasser, löslich in Äther und Benzol, sehr leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol und Eisessig; farblos löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure; beim Erwärmen wird die Lösung tief violett. Durch Anlagerung von Methyljodid, Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Silberchlorid und Reduktion des entstandenen Chlormethylats mit Zinn und Salzsäure erhält man N-Methyl-Py-tetrahydro-papaverin (dl-Laudanosin). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol-Äther). *F.*: 177°; sehr leicht löslich in Wasser.

2. 2,4-Dihydro-papaverolin $C_{16}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch 3-stündiges Erhitzen von 2,4-Dihydro-papaverin-hydrochlorid (s. u.) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170—175° (PYMAN, *Soc.* 95, 1622), das Hydrojodid durch 4-stündiges Kochen von 2,4-Dihydro-papaverin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,27) und rotem Phosphor unter Rückfluß (GOLDSCHMIEDT, *M.* 19, 329). — Die freie Base färbt sich an der Luft rasch dunkel (G.; P.). Schwärzt sich bei 200° und schmilzt bei ca. 255° (Zers.); sehr schwer löslich in organischen Mitteln (G.). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung, aber nicht Fehling'sche Lösung; das Hydrochlorid gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung (P.). — $C_{16}H_{15}O_4N + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 296° (korr.); leicht löslich in Wasser (P.). — $C_{16}H_{15}O_4N + HI + 1\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (G.).



3,4-Dihydro-papaverin, Pavin $C_{20}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel. Zur Bezeichnung und Konstitution vgl. PYMAN, REYNOLDS, *Soc.* 97 [1910], 1321; PY., *Soc.* 107 [1915], 177.



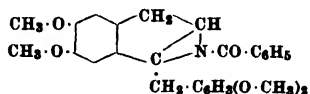
a) Inakt. Form, dl-Pavin. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (PYMAN, *Soc.* 95, 1620). — B. Neben dem als Hauptprodukt entstehenden Py-Tetrahydro-papaverin durch Kochen von Papaverin mit Zinn und einem Gemisch von konz. Salzsäure und Alkohol (PY., *Soc.* 95, 1614; vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 495). — Nadeln mit 3 H₂O (aus dem Hydrochlorid durch Ammoniak), wasserfreie Krystalle (aus Alkohol), Prismen (aus Xylol) (PY.). Tetragonale (KOECHLIN, *M.* 19, 326) Prismen mit 1 CH₃O (aus verd. Methanol), methanolfreie Krystalle (aus absol. Methanol) (G., *M.* 19, 324). F: 200—201° (G., *M.* 7, 496), 201—202° (korr.) (PY.). Schwer löslich in Äther und Petroläther, löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, warmem Aceton und Benzol, sehr leicht in Alkohol (G., *M.* 7, 497). Absorptionsspektrum in Alkohol: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 83, 616. Läßt sich durch fraktionierte Krystallisation der Salze mit α -Chlor- oder α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure in die optischen Komponenten zerlegen (POPE, PEACHEY, *Soc.* 73, 897); mit Weinsäure gelingt die Trennung nicht (Po., PE., *Soc.* 73, 902). — Ist weder durch Natrium + Alkohol noch durch Zinn + konz. Salzsäure reduzierbar (PY.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (PY.) oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,27) und Phosphor (G., *M.* 19, 329) entsteht 2,4-Dihydro-papaverolin. Mit Kaliumnitrit liefert das Hydrochlorid ein Nitrosamin (G., *M.* 19, 327). — C₂₀H₂₃O₄N + HCl. Krystalle (aus Wasser) mit 5 oder 8 H₂O; zersetzt sich bei ca. 325° (korr.) (PY.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (G., *M.* 7, 497). Physiologisches Verhalten: v. JAKSCH, *M.* 7, 499. — C₂₀H₂₃O₄N + H₂SO₄ + 7(?) H₂O. Leicht verwitternde Spieße (G., *M.* 7, 500). — 2C₂₀H₂₃O₄N + H₂CrO₄. Orangerote Prismen (G., *M.* 7, 501). — 2C₂₀H₂₃O₄N + 2HCl + PtCl₄ + 3H₂O. Hellgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich; gibt bei 100° 1H₂O, den Rest bei 110° ab (G., *M.* 7, 502). — Pikrat C₂₀H₂₃O₄N + C₆H₅O₇N₃. Citronengelbe Nadeln (G., *M.* 7, 502). Schwärzt sich von 270° ab und zersetzt sich bei 285° (korr.) (PY.). Sehr schwer löslich in Alkohol (G.). — Saures Oxalat C₂₀H₂₃O₄N + C₂H₂O₄ + 6H₂O. Leicht verwitternde Prismen (G., *M.* 7, 501). Schwer löslich in kaltem Wasser (Po., PE., *Soc.* 73, 896). — d-Tartrat 2C₂₀H₂₃O₄N + C₄H₄O₆ + 17H₂O (G., *M.* 19, 323). Prismen (aus Wasser). Monoklin (sphenoidisch) (Po., PE., *Soc.* 73, 903; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 956). Gibt bei 105° 16H₂O, bei höherer Temperatur alles Wasser ab (G.).

b) Rechtsdrehende Form, d-Pavin. B. Durch Spaltung von dl-Pavin mit Hilfe von α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure, wobei das nicht krystallisierende Salz des d-Pavins in den Mutterlaugen bleibt; man reinigt die Base über das in Wasser sehr leicht lösliche saure Oxalat (POPE, PEACHEY, *Soc.* 73, 897, 900). — Krystalle (aus dem Hydrochlorid durch Ammoniak). F: 223—224°. [α]_D: +153,7° (Chloroform; c = 4,3), +198,3° (Eisessig; c = 4).

c) Linksdrehende Form, l-Pavin. B. s. o. bei d-Pavin. — Wasserhaltige, leicht verwitternde Krystalle (aus dem Hydrochlorid durch Ammoniak). F: 223—224° (POPE, PEACHEY, *Soc.* 73, 899). [α]_D: -149,5° (Chloroform; c = 4,4). — Salz der α -Chlor-[d-campher]- π -sulfonsäure C₂₀H₂₃O₄N + C₁₀H₁₅O₄ClS. Nadeln (aus Wasser). Färbt sich von 270° ab dunkel; F: 300—305° (Zers.). — Salz der α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure C₂₀H₂₃O₄N + C₁₀H₁₅O₄BrS. Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich von ca. 270° ab; F: 295—298° (Zers.). 100 cm³ der gesättigten Lösung in kaltem Alkohol enthalten 0,28 g Salz; unlöslich in sonstigen organischen Mitteln, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. [α]_D: -30° (Alkohol; c = 0,3).

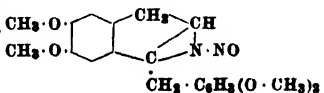
N-Benzoyl-pavin C₂₇H₂₇O₅N, s. nebenstehende Formel.

B. Durch Benzoylierung von dl-Pavin in Chloroform nach SCHOTTEN-BAUMANN (PYMAN, *Soc.* 95, 1621). — Prismen (aus Alkohol). F: 234—235° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, schwer in Alkohol und Aceton, leicht in Chloroform. — Ist gegen Brom sowie gegen Braunstein und Schwefelsäure sehr beständig.



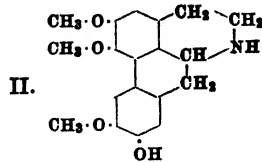
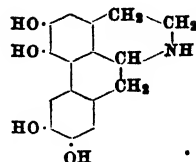
N-Nitroso-pavin C₂₀H₂₃O₄N₂, s. nebenstehende Formel.

B. Aus dl-Pavin-hydrochlorid und Kaliumnitrit in kalter wäßriger Lösung (GOLDSCHMIEDT, *M.* 19, 327). — Pyramiden (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (KOECHLIN, *M.* 19, 328; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 956). F: 180—182°; unlöslich in Petroläther, sehr schwer löslich in Äther, löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, leicht löslich in warmem Alkohol (G.). — Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure entsteht wieder Pavin.



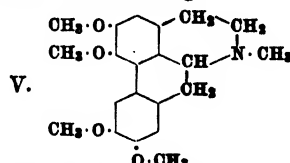
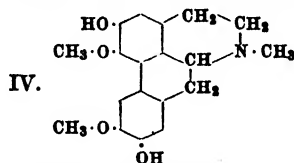
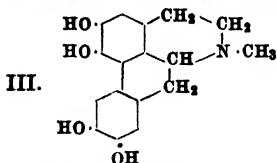
3. 2.3.5.6-Tetraoxy-noraporphin¹⁾ $C_{16}H_{11}O_4N$, Formel I.

2-Oxy-3.5.6-trimethoxy-noraporphin, Laurotetanin $C_{19}H_{14}O_4N$, Formel II. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GORTER, C. 1921 III, 344; BARGER, SILBERSCHMIDT, Soc. 1928, 2919; SPÄTH, STRAUHAL, B. 61



[1928], 2395; BARGER, EISENBRAND, SCHLITTLER, B. 66 [1933], 450; SPÄTH, THARRER, B. 66 [1933], 583. — V. In der Rinde vieler Lauraceen (GRESHOFF, B. 23, 3546), z. B. in *Tetranthera citrata* N. (FILIPPO, Ar. 236, 605). — Dargest. aus der Rinde von *Tetranthera citrata*: F. — Nadeln (aus Äther) mit 1 H₂O (GORTER, C. 1921 III, 344). Färbt sich bei 120° bis 125° gelb; F: 134° (F.). Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Petroläther, Äther und Benzol, leicht in Chloroform, Alkohol, Aceton und Eisessig (F.). Oxydiert sich in alkal. Lösung leicht an der Luft (F.). — Schmeckt schwach bitter (F.). Erzeugt bei subcutaner Einführung Tetanus (Gr.; F.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure grünstichig blau, beim Erwärmen violett; Spuren HNO₃ enthaltende Schwefelsäure löst blau, dann braun, beim Stehen dunkelviolett (F.). Weitere Farbenreaktionen: F. — $C_{16}H_{11}O_4N + HCl + 6H_2O$ (Go.). Prismen. Schmilzt wasserhaltig bei 46°; verkohlt bei ca. 230°; $[\alpha]_D^{20} + 27,3^\circ$ (Wasser; c = 6,2), + 42° (Wasser; c = 2,5) (F.). — $C_{16}H_{11}O_4N + HBr + 3H_2O$. Nadeln (F.). — $C_{16}H_{11}O_4N + HBr + 6H_2O$. Prismen. Gibt bei mehrtägigem Liegen an der Luft 3H₂O ab (Go.). — $C_{16}H_{11}O_4N + HI + 3H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (F.). — $C_{16}H_{11}O_4N + HI + 5H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser; verliert an der Luft die Hälfte des Krystallwassers (Go.). — $2C_{16}H_{11}O_4N + H_2SO_4 + 7H_2O$. Krystalle (F.). — $2C_{16}H_{11}O_4N + H_2SO_4 + 12H_2O$. Krystallwarzen, die nach 1-tägigem Liegen an der Luft noch 5H₂O enthalten (Go.). — $2C_{16}H_{11}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 7H_2O$. Krystalle (F.). — Pikrat $C_{16}H_{11}O_4N + C_6H_5O_7N_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Orangerote Nadeln (aus Wasser); F: 148° (Zers.) (Go.; vgl. F.).

2.3.5.6-Tetraoxy-aporphin $C_{17}H_{17}O_4N$, Formel III. B. Durch Kochen von d-Glaucin mit Jodwasserstoffsäure (R. FISCHER, Ar. 239, 436). — $C_{17}H_{17}O_4N + HI$. Nadeln. Schmilzt bei 225—235° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die Lösungen färben sich rasch an der Luft. Wirkt reduzierend auf Silber-Lösung.



2.6-Dioxy-3.5-dimethoxy-aporphin, Boldin $C_{19}H_{21}O_4N$, Formel IV. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. WARNAT, B. 58 [1925], 2768; 59 [1926], 85; SPÄTH, THARRER, B. 66 [1933], 904. — V. In den Blättern von *Peumus boldus* (BOURGEOIN, VERNE, Bl. [2] 18, 481). — Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Chloroform, Alkohol und Äther. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Färbung.

2.3.5.6-Tetramethoxy-aporphin, Glaucin $C_{21}H_{29}O_4N$, Formel V. Zur Konstitution vgl. GADAMER, Ar. 249 [1911], 684.

a) Rechtsdrehende Form, d-Glaucin. V. Im Kraut von *Glaucium luteum* (PROBST, A. 31, 242; E. SCHMIDT, Ar. 239, 407; R. FISCHER, Ar. 239, 426). Zur Trennung von begleitendem Protopin benutzt man die Löslichkeit des Hydrochlorids in Chloroform (F.). — Prismen und Tafeln (aus verdunstendem Äther). Rhombisch (SCHWANTKE, Ar. 239, 430). F: 119—120° (unkorr.) (F.). Schwer löslich in Benzol und kaltem Wasser, ziemlich schwer in heißem Wasser, leicht in Äther, sehr leicht in Chloroform, Alkohol, Aceton und Essigester (F.). $[\alpha]_D^{20} + 114,1^\circ$ (Alkohol; c = 2,5) (F.). — Die Base ist geschmacklos, die Salze schmecken schwach bitter (F.). Physiologische Wirkung: H. MEYER, Ar. 239, 408. — Konzentrierte Schwefelsäure löst unter vorübergehender Gelbfärbung farblos, die Lösung wird bei mehrstündigem Stehen blaßblau, bei 100° dunkelblau bis violett; konz. Salpetersäure färbt die Krystalle grün und löst dann mit dunkel rötlichbrauner Farbe (F.). Weitere Farbenreaktionen: F. — $C_{21}H_{29}O_4N + HCl + 3H_2O$. Nadeln. Die wasserfreie Verbindung färbt sich von 220° an grün und schmilzt bei 232° (unkorr.) (F.). — $C_{21}H_{29}O_4N + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich von 200° ab grün; F: 235°; in Wasser und Alkohol viel schwerer löslich als das Hydrochlorid (F.).

¹⁾ Zu diesem Namen vgl. Bd. XX, S. 479.

b) Inakt. Form, dl-Glaucin. B. Entsteht neben anderen Produkten durch Einw. von Kupferpulver auf diazotiertes 2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-[6-amino-3.4-dimethoxybenzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Syst. No. 3426) (GADAMER, *Ar.* 249 [1911], 687; vgl. PSCHORR, STÄHLIN, SILBERBACH, *B.* 37, 1941). — Krystalle. F: 137—139°; in Äther viel schwerer löslich als die akt. Form, leicht löslich in Alkohol (G.).

17-Methyl-2.3.5.6-tetramethoxy-aporphiniumhydroxyd, d-Glaucin-hydroxymethylat $C_{21}H_{25}O_5N = HO(CH_2)_3N \cdot C_{16}H_{10}(O \cdot CH_2)_4$ — Jodid $C_{21}H_{25}O_4N \cdot I$. B. Aus d-Glaucin und Methyljodid in Methanol bei gewöhnlicher Temperatur (R. FISCHER, *Ar.* 239, 435). Krystalle (aus Methanol). F: 216°. Löslich in Chloroform, heißem Wasser und heißem Alkohol.

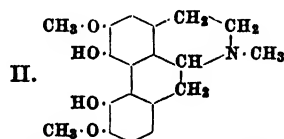
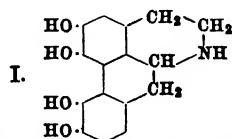
17-Äthyl-2-oxy-3.5.6-trimethoxy-noraporphin, N-Äthyl-laurotetanin $C_{21}H_{25}O_4N = C_2H_5 \cdot NC_{16}H_{10}(OH)(O \cdot CH_2)_3$. B. Man erhitzt Laurotetanin mit Äthyljodid 3 Stdn. im Rohr auf 100° und zersetzt das entstandene jodwasserstoffsäure Salz mit Soda (FILIPPO, *Ar.* 236, 615). — Nadeln (aus Essigester). F: 127—130°. — $C_{21}H_{25}O_4N + HI$. Warzig gruppierte Nadeln (aus Wasser). F: 212°.

17-Benzoyl-2-oxy-3.5.6-trimethoxy-noraporphin, N-Benzoyl-laurotetanin $C_{26}H_{25}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_{16}H_{10}(OH)(O \cdot CH_2)_3$. Zur Konstitution vgl. GORTER, *C.* 1921 III, 345. — B. Durch 2-stdg. Erhitzen von Laurotetanin mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (FILIPPO, *Ar.* 236, 619). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (F.).

17-Anilinothioformyl-2-oxy-3.5.6-trimethoxy-noraporphin, Laurotetanin-N-thiocarbonsäure-anilid $C_{26}H_{25}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NC_{16}H_{10}(OH)(O \cdot CH_2)_3$. Zur Zusammensetzung vgl. GORTER, *Bull. du Jardin botan. de Buitenzorg* [3] 3 [1921], 190. — B. Aus Laurotetanin und Phenylsenföl in alkoh. Lösung (FILIPPO, *Ar.* 236, 616). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211—212° (F.).

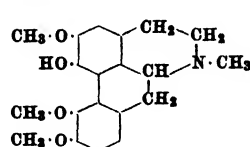
4. 3.4.5.6-Tetraoxy-noraporphin¹⁾ $C_{16}H_{18}O_4N$, Formel I.

4.5-Dioxy-3.6-dimethoxy-aporphin, Corytuberin $C_{16}H_{21}O_4N$, Formel II. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 249



[1911], 503, 641; GULLAND, HAWORTH, *Soc.* 1928, 1834; SPÄTH, HROMATKA, *B.* 61 [1928], 1692; SPÄTH, BERGER, *B.* 64 [1931], 2038. — V. In den Wurzelknollen von *Corydalis tuberosa* DC. (*Corydalis cava*) (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 63, 485). — *Darst.* aus *Corydalis tuberosa*: GADAMER, WAGNER, *Ar.* 240, 101, 103; 249 [1911], 646; E. SCHMIDT, *Ar.* 246, 578. — Blättchen (aus Wasser) mit 5 H₂O (G., W.). Schmilzt, über Schwefelsäure getrocknet, bei 240° unter teilweiser Zersetzung (G., W.; E. SCH.). Löslich in Alkohol und heißem Wasser (G., W.), schwer löslich in Äther, Chloroform (D., L.) und Essigester (G., W.). $[\alpha]_D^{25} + 282,7^\circ$ (Alkohol; p = 0,2) (G., W.). Wird am Licht rasch grau (G., W.). — Physiologische Wirkung: PETERS, *Ar. Pth.* 51, 168; *Ar.* 243, 151. — Die anfangs farblose Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich schmutzig grün, schließlich violett; konz. Salpetersäure löst dunkelrot (G., W.). — $C_{16}H_{18}O_4N + HCl$. Krystalle (aus Alkohol-Äther). Zersetzt sich über 250°; $[\alpha]_D^{25} + 167,7^\circ$ (Wasser; p = 2) (G., W.). — $C_{16}H_{21}O_4N + HBr$. Krystalle (G., W.). — $2C_{16}H_{21}O_4N + H_2SO_4 + 4H_2O$. Krystalle (G., W.). Leicht löslich in Wasser (D., L.). — $2C_{16}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Bläßgelb, mikrokristallinisch (G., W.). Schwer löslich in Wasser (D., L.).

5-Oxy-3.4.6-trimethoxy-aporphin, Corydin $C_{20}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 249 [1911], 503, 644, 671; GULLAND, HAWORTH, *Soc.* 1928, 1834; SPÄTH, HROMATKA, *B.* 61 [1928], 1692; SPÄTH, BERGER, *B.* 64 [1931], 2038. — V. In den Wurzelknollen von *Corydalis tuberosa* DC. (*Corydalis cava*) (MEBOK, *Ar.* 231, 133; GADAMER, *Ar.* 240, 24). — *Darst.*: G., ZIEGENBEIN, *Ar.* 240, 94.



— Krystalle (aus Äther). F: 129—130° (G., Z.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Essigester; $[\alpha]_D^{25} + 204,3^\circ$ (Chloroform; c = 1,6) (G., Z.). — Ist in Lösung sehr empfindlich gegen Luftauerstoff und reduziert in salzsaurer Lösung Goldchlorid und Platinchlorid (G., Z.). — Physiologische Wirkung: PETERS, *Ar. Pth.* 51, 165; *Ar.* 243, 150. — Fast farblos löslich in konz. Schwefelsäure, blutrot in konz. Salpetersäure; geringe Mengen Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure wird langsam smaragdgrün gefärbt (G., Z.). —

¹⁾ Zu diesem Namen vgl. Bd. XX, S. 479.

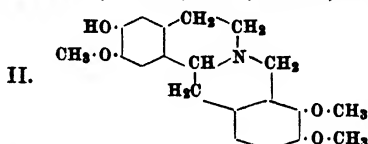
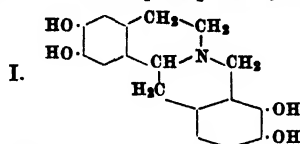
Salze: G., Z. — $C_{21}H_{23}O_4N + HCl$. Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{21}H_{23}O_4N + HBr$. Krystalle. Schwerer löslich als das Hydrochlorid. — $C_{21}H_{23}O_4N + HNO_3$. Nadeln. Schwer löslich.

3.6-Dimethoxy-4.5-diacetoxy-aporphin, O.O-Diacetyl-corytuberin $C_{23}H_{25}O_6N = CH_3 \cdot NC_6H_4(O \cdot CH_3)_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Durch Erhitzen von Corytuberin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (GADAMER, WAGNER, *Ar.* 240, 109). — Krystalle mit 1 C_2H_5O (aus Alkohol). F: 72°. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. F: 195–196°. — $2C_{23}H_{25}O_6N + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelb, amorph.

17-Methyl-4.5-dioxy-3.6-dimethoxy-aporphiniumhydroxyd, Corytuberin-hydroxymethylat $C_{20}H_{23}O_5N = (HO)(CH_3)_2NC_6H_4(OH)_2(O \cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{20}H_{23}O_5N \cdot I$ (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 68, 487). B. Durch kurzes Erhitzen von Corytuberin mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 95° (GADAMER, WAGNER, *Ar.* 240, 111). Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt über 250° (G., W.).

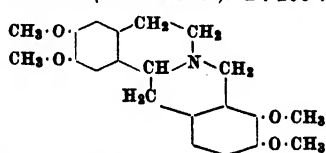
2. 2.3.11.12-Tetraoxy-berbin¹⁾ $C_{17}H_{17}O_4N$, Formel I.

3-Oxy-2.11.12-trimethoxy-berbin, Dihydrodesoxyjatrorrhizin, „Tetrahydrojatrorrhizin“ $C_{20}H_{23}O_5N$, Formel II. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. SPÄTH, DUSCHINSKY, *B.* 58 [1925], 1940; SPÄTH, QUIETENSKY, *B.* 58, 2270; SPÄTH, MOSETTIG,

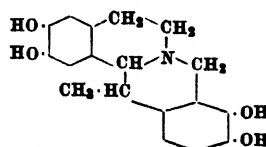


B. 60 [1927], 383. — B. Man erwärmt das Nitrat des Jatrorrhizins mit gekörntem Zink, Essigsäure und verd. Schwefelsäure (FEIST, *Ar.* 245, 623). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206°.

2.3.11.12-Tetramethoxy-berbin, Dihydrodesoxypalmatin, „Tetrahydropalmatin“, von GÜNZEL (*Ar.* 244, 265) und FEIST (*Ar.* 245, 603) als „Tetrahydrocolumbamin“ beschrieben, $C_{21}H_{25}O_6N$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. FEIST, SANDSTEDE, *Ar.* 256 [1918], 5; SPÄTH, LANG, *B.* 54 [1921], 3064, 3067; SP., BÖHM, *B.* 58 [1922], 2988; SP., QUIETENSKY, *B.* 58 [1925], 2268, 2270. — B. Aus dem Nitrat des Palmatins durch Erwärmen mit gekörntem Zink, Essigsäure und verd. Schwefelsäure (FEIST, *Ar.* 245, 627; vgl. GÜNZEL, *Ar.* 244, 265; F., *Ar.* 245, 603; SPÄTH, DUSCHINSKY, *B.* 58, 1940; F., DSCHU, *Ar.* 1925, 301). — Blättchen (aus Alkohol). F: 145° (F., *Ar.* 245, 627). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Sintert von 150° an und ist bei 215° völlig geschmolzen (F., *Ar.* 245, 606). Fast unlöslich in kaltem Wasser (G.). — Sulfat. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F., *Ar.* 245, 606). — $C_{21}H_{25}O_6N + HCl + AuCl_3$ (F., *Ar.* 245, 628). Tafeln (aus verdunstendem Alkohol). F: 201°; unlöslich in Wasser, zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (G.). — $2C_{21}H_{25}O_6N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver. F: 228° (Zers.) (F., *Ar.* 245, 605). Sehr schwer löslich in Alkohol (G.).

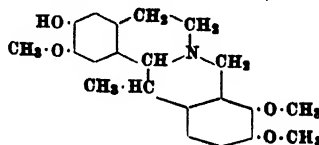


3. 2.3.11.12-Tetraoxy-16-methyl-berbin¹⁾, Apocorydalin $C_{18}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Corydalin (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 61, 609), Corybulbin (DOBBIE, LAUDER, PALLATSEAS, *Soc.* 79, 89) oder Isocorybulbin (BRUNS, *Ar.* 241, 654) durch Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure. — $C_{18}H_{19}O_4N + HCl$. Bläugelbe Tafeln (aus verd. Salzsäure). F: 220–222° (Zers.); leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Salzsäure (B.). — $C_{18}H_{19}O_4N + HI$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei 270–280° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther (D., L.), unlöslich in Chloroform (D., L., P.).



3-Oxy-2.11.12-trimethoxy-16-methyl-berbin, Corybulbin $C_{21}H_{25}O_5N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, MOSETTIG, TRÖTHANDL, *B.* 56 [1923], 876; SP., DOBROWSKY, *B.* 58 [1925], 1274; GADAMER, SAWAL, *Ar.* 1926, 403; SP., HOLTER, *B.* 59 [1926], 2800.

a) Aktive Form. V. In den Wurzelknollen von *Corydalis tuberosa* DC. (*Corydalis cava*) (FREUND, JOSEPHI,



¹⁾ Zu diesem Namen vgl. Bd. XX, S. 480.

A. 277, 18; DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 67, 25) und von *Corydalis ambigua* (China) (MAKOSHI, *Ar.* 246, 395). — *Darst.* aus Roh-Corydalin: D., L., *Soc.* 67, 26. — Krystalle (aus Chloroform durch Übersichten mit Alkohol). F: 238—239° (ZIEGENBEIN, *Ar.* 234, 533), 237° bis 238° (BRUNS, *Ar.* 241, 635). Unlöslich in Wasser (D., L., *Soc.* 67, 26), sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Äther und Essigester, leichter in Chloroform (ca. 1:100) (Br.), Schwefelkohlenstoff und heißem Benzol (D., L., *Soc.* 67, 26). $[\alpha]_D^{25} + 303,3^\circ$ (Chloroform; $c = 1,4$) (GADAMER, BRUNS, *Ar.* 239, 41). Absorptionsspektrum in Alkohol: D., L., *Soc.* 63, 625. — Corybulbin ist sehr lichtempfindlich (Z.; Br.). Bei der Einw. von Jod in warmem Alkohol entsteht Dehydrocorybulbin (S. 234) (Z.; G., Br.). Durch Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure erfolgt Entmethylierung zu Apocorydalin (D., L., PALIATSEAS, *Soc.* 79, 89). Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge führt zu Corydalin (D., L., P.). — Physiologische Wirkung: PETERS, *Ar. Pth.* 51, 141; *Ar.* 243, 149. — Farblos löslich in konz. Schwefelsäure, gelb in konz. Salpetersäure (G., Z., *Ar.* 240, 52). — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl$. Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser) (D., L., *Soc.* 67, 27). F: 245—250° (Zers.) (Br.). Schwer löslich in heißem Wasser (D., L., *Soc.* 67, 27). — $C_{21}H_{25}O_4N + H_2SO_4$. Prismen. In heißem Wasser leichter löslich als das Hydrochlorid (D., L., *Soc.* 67, 27). — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl + AuCl_3$. Bräunlichgelb (Br.). — $2C_{21}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Bläßgelb. Schwer löslich in Wasser (D., L., *Soc.* 67, 27; Br.).

b) Inaktive Form. Unbestimmt, ob in dieselbe Reihe von Diastereoisomeren gehörig wie die aktive Verbindung. — B. Aus Dehydrocorybulbin durch Behandlung mit Zink und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GADAMER, BRUNS, *Ar.* 239, 43; Br., *Ar.* 241, 647). — Krystalle (aus Chloroform durch Übersichten mit Alkohol). F: 220—222°; in Alkohol schwer löslich, aber leichter als die akt. Form (Br.). — Salze: Br. — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl$. Prismen (aus angesäuertem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in warmem angesäuertem Wasser. — Nitrat. Nadeln. F: 207—208°. — $C_{21}H_{25}O_4N + HCl + AuCl_3$. Bräunlichgelber, amorpher Niederschlag. — $2C_{21}H_{25}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraunlicher, amorpher Niederschlag. F: 223°.

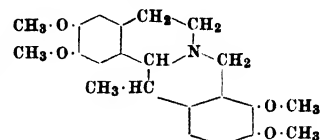
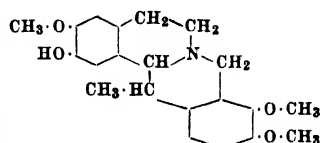
2 - Oxy - 3.11.12 - trimethoxy - 16 - methyl - berbin,
Isocorybulbin $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, DOBROWSKY, *B.* 58 [1925], 1274; SPÄTH, HOLTER, *B.* 59 [1926], 2800.

a) Aktive Form. V. In den Wurzelknollen von *Corydalis tuberosa* DC. (*Corydalis cava*) (GADAMER, *Ar.* 240, 22). — *Darst.*: G., *Ar.* 240, 22; G., ZIEGENBEIN, *Ar.* 240, 50. — Blättchen (aus Alkohol). F: 179—180° (G., Z.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (G., Z.). $[\alpha]_D^{25} + 299,8^\circ$ (Chloroform; $c = 1$) (G., Z.). — Sehr lichtempfindlich (G., Z.). Liefert beim Erhitzen mit Jod und Alkohol im Rohr auf 95—100° Dehydroisocorybulbin (S. 235) (BRUNS, *Ar.* 241, 650). Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht Apocorydalin (Br.). — Physiologische Wirkung: PETERS, *Ar. Pth.* 51, 146; *Ar.* 243, 149. — Isocorybulbin ist farblos löslich in konz. Schwefelsäure, gelb in konz. Salpetersäure (G., Z.).

b) Inaktive Form. Unbestimmt, ob in dieselbe Reihe von Diastereoisomeren gehörig wie die aktive Verbindung. — B. Aus Dehydroisocorybulbin mit Zink und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRUNS, *Ar.* 241, 651). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—167°.

2.3.11.12 - Tetramethoxy - 16 - methyl - berbin
 $C_{23}H_{27}O_5N$, s. nebenstehende Formel. Die Verbindungen dieser Konstitution bilden 2 diastereoisomere Reihen, die als Corydaline und Mesocorydaline bezeichnet werden; vgl. HAARS, *Ar.* 243, 174, 180.

a) Rechtsdrehendes Corydalin, d-Corydalin. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, LANG, *B.* 54 [1921], 3074; GADAMER, v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* 259 [1921], 245, 247; v. BR., *Ar.* 261 [1923], 28; v. BR., STIPPLER, *Ar.* 1927, 152, 156. — V. In den Wurzelknollen von *Corydalis tuberosa* DC. (*Corydalis cava*) (WACKENRODER, *Berzelius' Jahresber.* 7, 220; WICKE, *A.* 137, 276; DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 61, 244, 605; FREUND, JOSEPH, *A.* 277, 3) und von *Corydalis ambigua* (China) (MAKOSHI, *Ar.* 246, 386). — B. Durch Erhitzen von Corybulbin mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (D., L., PALIATSEAS, *Soc.* 79, 89). — *Darst.* Man extrahiert die zerkleinerten *Corydalis*-Knollen mit Alkohol, versetzt die filtrierte wäßrige Lösung des Alkohol-extrakts mit Ammoniak und schüttelt mit Äther aus; nach teilweise Verdampfen des Äthers krystallisiert ein Gemisch von Corydalin und Bulbocapnin, aus dem sich durch Lösen in Salzsäure und Eintragen in überschüssige verdünnte Natronlauge Corydalin abscheiden läßt (F., J.). — Prismen (aus Alkohol oder Alkohol-Äther). F: 134,5° (D., L., *Soc.* 61, 245), 135° (D., L., P.). Leicht löslich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, weniger leicht in Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser (D., L., *Soc.*



61, 245). $[\alpha]_D^{25}$: +300,1° (Chloroform; $c = 6,5$) (F., J.); $[\alpha]_D^{25}$: +311,0° (Alkohol; $c = 0,8$) (D., L., Soc. 67, 17), +317,1° (aus Corybulbin dargestellt; Alkohol; $c = 0,73$) (D., L., P.). Absorptionsspektrum in Alkohol: D., L., Soc. 83, 618. — Corydalin färbt sich in Substanz oder Lösung am Licht rasch gelb, ebenso bei 2-stündigem Erwärmen auf 80–90° (D., L., Soc. 61, 245). Durch warme verdünnte Salpetersäure wird es zunächst zu Dehydrocorydalin (S. 235), dann zu Corydinsäure (Syst. No. 3364) oxydiert (D., MARSDEN, Soc. 71, 657; HAARS, Ar. 243, 181); mit konz. Salpetersäure erhält man in geringer Ausbeute 3-Methyl-pyridin-tricarbonsäure-(2.4.5) (Syst. No. 3311) (D., L., Soc. 81, 151; vgl. LAWSON, PERKIN, ROBINSON, Soc. 125 [1924], 632, 638). Kaliumpermanganat liefert bei Zimmertemperatur Corydalin (Syst. No. 3240), 3,4-Dimethoxy-phthalsäure und 4,5-Dimethoxy-phthalsäure (D., L., Soc. 75, 673). Beim Kochen mit Silberoxyd in wäbr. Suspension entsteht Dehydrocorydalin (D., M.); auch durch Erhitzen mit Jod und Alkohol unter Druck und Reduktion des entstandenen Perjodids mit Thiosulfat erhält man Dehydrocorydalin (ZIEGENBEIN, Ar. 234, 505). Corydalin ist farblos löslich in konz. Schwefelsäure (WICKE, A. 137, 282) unter Bildung von Corydalinsulfonsäure (Syst. No. 3380) (GADAMER, WAGNER, Ar. 240, 35). Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht Apocorydalin (D., L., Soc. 61, 609). — Physiologische Wirkung: PETERS, Ar. Pth. 51, 132; Ar. 243, 149. — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl$. Vierseitige Säulen mit $2H_2O$ (aus Wasser) (F., J.), vierseitige Krystalle mit $1C_2H_5O$ (aus Alkohol) (MARTINDALE, Ar. 236, 217). Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 230–240° (MART.). — $C_{22}H_{27}O_4N + HBr$. Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (D., L., Soc. 61, 607). — $C_{22}H_{27}O_4N + HI$ (D., L., Soc. 61, 246). Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220° (F., J.). — $C_{22}H_{27}O_4N + H_2SO_4 + 4H_2O$. Säulen (aus verd. Alkohol) (MART.). — $C_{22}H_{27}O_4N + HNO_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 198°; schwer löslich in heißem Wasser (Z.). — $2C_{22}H_{27}O_4N + 2HCl + AuCl_3$. Hellrote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 207° (Z.; MART.). — $2C_{22}H_{27}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°) (D., L., Soc. 61, 247). Gelb, mikrokrySTALLINISCH (aus verd. Salzsäure). F: 227° (MART.). — Salz der Äthylschwefelsäure $C_{22}H_{27}O_4N + C_2H_5O_4S + H_2O$. Prismen (aus Wasser). F: 152,5°; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (D., L., Soc. 61, 607). — Rhodanid $C_{22}H_{27}O_4N + HCNS$. Säulen (aus Alkohol). F: 208° (MART.).

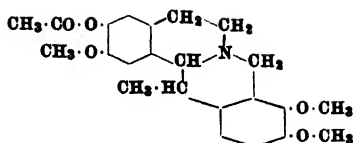
b) Inakt. Corydalin, dl-Corydalin. B. Man reduziert Dehydrocorydalin (S. 235) in Form seiner Acetonverbindung (ZIEGENBEIN, Ar. 234, 517) oder besser seines Jodids (MARTINDALE, Ar. 236, 222; GADAMER, WAGNER, Ar. 240, 36) mit Zink und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad. — Krystalle (aus Alkohol). F: 135° (Z.). Färbt sich am Licht gelb (Z.), ist aber lichtbeständiger als d-Corydalin (MART.). Läßt sich weder mit Weinsäure noch mit α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure in die optischen Komponenten spalten (G., W.). — Die Salze krystallisieren leichter und besser als die Salze des d-Corydalins (MART.). — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl + 2H_2O$. Leicht verwitternde Prismen. Schmilzt wasserfrei bei 230–240° unter Zersetzung (MART.). — $C_{22}H_{27}O_4N + HBr$. Krystalle. Schmilzt gegen 200° unter Zersetzung; sehr schwer löslich in Wasser (MART.). — $C_{22}H_{27}O_4N + H_2SO_4 + 2H_2O$. Säulen (MART.). — $C_{22}H_{27}O_4N + HNO_3$. Nadeln (MART.). — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl + AuCl_3 + 4H_2O$. Hellgelbe, an der Luft verwitternde Säulen (Z.; MART.). Gibt bei 100° unter Braunfärbung das Krystallwasser ab (MART.). F: 158–159° (MAKOSHI, Ar. 246, 392). Leicht löslich in Alkohol (Z.). — $2C_{22}H_{27}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Bläugelb, mikrokrySTALLINISCH. F: 230° (MART.). — Rhodanid $C_{22}H_{27}O_4N + HCNS$. Krystalle (aus Wasser). F: 205°; schwer löslich in Wasser (MART.). — Salz der Tetraacetyl-l-chinasäure. Gelblich, krystallinisch (aus Chloroform-Ligroin). F: 115–117° (HAARS, Ar. 243, 179).

c) d-Mesocorydalin. B. Durch Spaltung des dl-Mesocorydalins mittels α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure; das Salz des d-Mesocorydalins ist leichter löslich als das der l-Base (HAARS, Ar. 243, 174; vgl. GADAMER, ZIEGENBEIN, Ar. 240, 50). — Krystalle. Rhombisch (SACHS, Ar. 243, 177). F: 152–153° (H.). — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. $[\alpha]_D^{25}$: +82,3° (Wasser; $c = 1,4$) (H.).

d) l-Mesocorydalin. B. s. o. bei d-Mesocorydalin. — Krystalle. Rhombisch (SACHS, Ar. 243, 177). F: 152–153° (H., Ar. 243, 177). — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. $[\alpha]_D^{25}$: –85,2° (Wasser; $c = 1,4$) (H.).

e) Inakt. Mesocorydalin, dl-Mesocorydalin. B. Wird neben dl-Corydalin erhalten, wenn man salzsaures Dehydrocorydalin in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Entfärbung stehen läßt; man trennt die Isomeren durch Krystallisation aus Äther (GADAMER, KLEE, Ar. 254 [1916], 300; vgl. G., ZIEGENBEIN, Ar. 240, 48). — Krystallkrusten (aus Alkohol). F: 158–159° (G., Z.). Läßt sich mit Hilfe von α -Brom-[d-campher]- π -sulfonsäure in die optischen Komponenten spalten (G., Z.; HAARS, Ar. 243, 174). — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl + 2H_2O$. Krystalle (H.). — $C_{22}H_{27}O_4N + HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Rotbraune Prismen. F: 124,5–125°; zersetzt sich beim Trocknen bei 100° unter Abscheidung von Gold (MAKOSHI, Ar. 246, 392).

2.11.12 - Trimethoxy - 3 - acetoxy - 16 - methyl - berbin, O-Acetyl-corybulbin $C_{23}H_{27}O_6N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von aktivem Corybulbin mit Essigsäureanhydrid (DOBBIE, LAUDER, PALLATSEAS, Soc. 79, 88). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.



3-Oxy-2.11.12-trimethoxy-8.16-dimethyl-berbiniumhydroxyd, Corybulbin-hydroxymethylat $C_{23}H_{29}O_6N = (HO)(CH_3)NC_{17}H_{15}(CH_3)(O \cdot CH_3)_3(OH)$. — Jodid $C_{23}H_{29}O_6N \cdot I$. B. Durch Kochen von aktivem Corybulbin mit Methyljodid und Alkohol (DOBBIE, LAUDER, Soc. 67, 28). Gelbe Prismen (aus Alkohol).

Akt. 2.3.11.12-Tetramethoxy-8.16-dimethyl-berbiniumhydroxyd, d-Corydalin-hydroxymethylat $C_{23}H_{31}O_6N = (HO)(CH_3)NC_{17}H_{15}(CH_3)(O \cdot CH_3)_4$. — Jodid $C_{23}H_{31}O_6N \cdot I$. B. Aus d-Corydalin und Methyljodid (DOBBIE, LAUDER, Soc. 61, 248). Nadeln (aus Alkohol). „Methyl-d-corydalin“ $C_{23}H_{31}O_6N$. B. Man führt d-Corydalin-jodmethylat mit Silberchlorid in das Chlormethylat über und erwärmt dieses mehrere Stunden mit Kalilauge auf dem Wasserbad (FREUND, JOSEPH, A. 277, 8). — Säulen (aus Alkohol). F: 112°. — $C_{23}H_{31}O_6N + HCl + 6H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Gibt bei 90° 5H₂O ab.

Jodmethylat des „Methyl-d-corydalins“ $C_{24}H_{33}O_6N \cdot I$. B. Durch Erwärmen von „Methyl-d-corydalin“ mit Methyljodid (FREUND, JOSEPH, A. 277, 9). — Krystalle (aus Alkohol). F: 195—196°. Fast unlöslich in Wasser.

Inakt. 2.3.11.12-Tetramethoxy-8.16-dimethyl-berbiniumhydroxyd, dl-Corydalin-hydroxymethylat $C_{23}H_{31}O_6N = (HO)(CH_3)NC_{17}H_{15}(CH_3)(O \cdot CH_3)_4$. B. Das Jodid entsteht aus dl-Corydalin und Methyljodid im Wasserbad unter Druck (MARTINDALE, Ar. 236, 229). — $C_{23}H_{30}O_6N \cdot Cl$. Gelbliche Nadeln. — $C_{23}H_{30}O_6N \cdot I$. Säulen (aus Alkohol). F: 185°. — $C_{23}H_{30}O_6N \cdot Cl + AuCl_3$. Dunkelrote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 170° bis 172°. — $2C_{23}H_{30}O_6N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystallinische Körner (aus Alkohol). F: 222°.

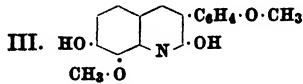
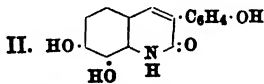
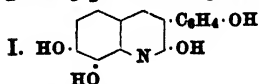
„Methyl-dl-corydalin“ $C_{23}H_{31}O_6N$. B. Durch Erwärmen von dl-Corydalin-chlormethylat mit Natronlauge auf dem Wasserbad (MARTINDALE, Ar. 236, 232). — Krystalle (aus Alkohol). F: 224° (Zers.). — $C_{23}H_{30}O_6N + HCl + 3H_2O$. Prismen (aus verd. Salzsäure). — $C_{23}H_{30}O_6N + HCl + AuCl_3$. Rotbraune Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 205°. — $2C_{23}H_{30}O_6N + 2HCl + PtCl_4$. Bläulichgelb. F: 220°.

Akt. 8-Äthyl-2.3.11.12-tetramethoxy-16-methyl-berbiniumhydroxyd, d-Corydalin-hydroxyäthylat $C_{24}H_{33}O_6N = (HO)(C_2H_5)NC_{17}H_{15}(CH_3)(O \cdot CH_3)_4$. — Jodid $C_{24}H_{33}O_6N \cdot I$. B. Aus d-Corydalin und Äthyljodid im Rohr bei 100° (WICKE, A. 137, 283). Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Verkohlt über 180°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$.

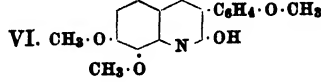
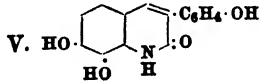
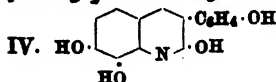
1. Tetraoxy-Verbindungen $C_{15}H_{11}O_4N$.

1. 2.7.8-Trioxy-3-[2-oxy-phenyl]-chinolin bzw. **7.8-Dioxy-2-oxo-3-[2-oxy-phenyl]-1.2-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}O_4N$, Formel I bzw. II, **7.8-Dioxy-3-[2-oxy-phenyl]-carbostyrl.**



2. 2.7-Dioxy-8-methoxy-3-[3-methoxy-phenyl]-chinolin, 7-Oxy-8-methoxy-3-[3-methoxy-phenyl]-carbostyrl $C_{17}H_{15}O_4N$, Formel III. B. Bei mehrstündigem Kochen von α-[2-Methoxy-phenyl]-β-[2-amino-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-acrylsäure (Bd. XIV, S. 643) mit Toluol (PASCHER, B. 33, 179). — Prismen (aus Toluol). F: 255—256° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Toluol, sehr schwer in Wasser. Leicht löslich in verd. Natronlauge, schwerer in heißem verdünntem Ammoniak, sehr schwer in Salzsäure.

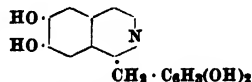
2. 2.7.8-Trioxy-3-[4-oxy-phenyl]-chinolin bzw. **7.8-Dioxy-2-oxo-3-[4-oxy-phenyl]-1.2-dihydro-chinolin** $C_{15}H_{11}O_4N$, Formel IV bzw. V, **7.8-Dioxy-3-[4-oxy-phenyl]-carbostyrl.**



2-Oxy-7,8-dimethoxy-3-[4-methoxy-phenyl]-chinolin, 7,8-Dimethoxy-3-[4-methoxy-phenyl]-carbostryl $C_{26}H_{22}O_4N$, Formel VI, S. 219. B. Beim Erwärmen von 1 Tl. α -[4-Methoxy-phenyl]- β -[2-amino-3,4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure (Bd. XIV, S. 644) mit 10 Tln. Acetanhydrid + einigen Tropfen konz. Schwefelsäure (PSCHORR, SEYDEL, STÖHBER, B. 35, 4405). — Prismen (aus Eisessig). F: 282° (kor.). Die Lösungen fluorescieren blau.

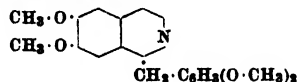
2. Tetraoxy-Verbindungen $C_{16}H_{13}O_4N$.

1. 6,7-Dioxy-1-[3,4-dioxy-benzyl]-isochinolin, Papaverolin $C_{16}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Papaverin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) in Gegenwart von etwas Phosphor; das entstandene Hydrojodid wird durch eine mit Kohlendioxyd gesättigte Natriumdicarbonat-Lösung zerlegt (KRAUSS, M. 11, 351; vgl. GOLDSCHMIEDT, M. 6, 967). — Krystallpulver mit $2H_2O$; wird im Vakuum bei 100° wasserfrei (K.). Beginnt bei ca. 150° sich dunkler zu färben und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen (K.). Leicht löslich in Essigsäure und Glycerin, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser, Benzol und Petroläther (K.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren (K.). — Bei der Destillation über Zinkstaub entstehen 1-Methyl-isochinolin und eine Verbindung vom Schmelzpunkt $234-235^\circ$ (K.). Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch wenig Kalilauge blau, durch mehr Kalilauge dunkelrotviolett, durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt (K.). — $C_{16}H_{13}O_4N + HCl + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (K.). — $C_{16}H_{13}O_4N + HI + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (G.). — $2C_{16}H_{13}O_4N + H_2SO_4 + 10H_2O$ (OBERLIN, Ar. 265 [1927], 266). Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser (K.). — Oxalat $2C_{16}H_{13}O_4N + C_2H_2O_4 + 3H_2O$. Nadeln. In heißem Wasser leichter löslich als in kaltem (K.).



Papaverolin-dimethyläther $C_{18}H_{17}O_4N = NC_{16}H_{15}(OH)_2(O \cdot CH_3)_2$. B. Bei 9-stündigem Kochen von Papaverin mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure (PICTET, KRAMERS, C. 1908 I, 844). — Weiße Masse, die sich an der Luft grün färbt und verharzt. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther. Löslich in Alkalilaugen und in Säuren, unlöslich in Alkalicarbonaten. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung unter Spiegelbildung. Gibt mit Eisenchlorid eine gelbgrüne Färbung. — $2C_{16}H_{13}O_4N + 2HCl + PtCl_4$. Amorpher Niederschlag. — Pikrat $C_{16}H_{13}O_4N + C_8H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 104° . Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, leicht in kaltem Alkohol.

6,7-Dimethoxy-1-[3,4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, 6,7-Dimethoxy-1-veratryl-isochinolin, Papaverolin-tetramethyläther, Papaverin $C_{20}H_{21}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



Geschichtliches. Papaverin wurde zuerst von MERCK, A. 66, 125; 73, 50 im Opium gefunden. Seine Zusammensetzung wurde auch von diesem Autor ermittelt, seine Konstitution von GOLDSCHMIEDT, M. 9, 349, 780 bewiesen. Die erste Synthese führten PICTET, GAMS, C. r. 149, 211; B. 42, 2943 aus.

Vorkommen. Im Opium (MERCK, A. 66, 125; 73, 50; ANDERSON, A. 94, 235; HESSE, A. 153, 75; A. Sp. 8, 289). Der Gehalt des Opiums an Papaverin beträgt 0,5–1% (SEKA in KLEINs Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 610).

Bildung und Darstellung. Beim Kochen von inakt. Homoveratrylaminomethyl-[3,4-dimethoxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 833) mit Phosphorpentoxyd in Xylol (PICTET, GAMS, C. r. 149, 212; B. 42, 2951). Bei der Reduktion von Papaveraldim (Syst. No. 3241) mit Zink + Essigsäureanhydrid (GOLDSCHMIEDT, zitiert bei STUEHLIK, M. 21, 815). — Darstellung aus Opium: Man verdünnt die Mutterlaugen des GREGORYschen Salzes (Gemisch von Morphin- und Kodein-Hydrochlorid) mit etwa gleichen Tln. Wasser, erwärmt auf $30-40^\circ$, neutralisiert genau mit Kalkmilch, trocknet das ausgefallene Gemisch von Narkotin und Papaverin bei mittlerer Temperatur, befreit von Morphinresten durch Digerieren mit starker Alkalilauge, löst den Rückstand in verd. Essigsäure und versetzt mit einer konz. Lösung von saurem oxalsaurem Kalium; das ausgeschiedene oxalsäure Papaverin führt man durch Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung in die freie Base oder mit Calciumchlorid-Lösung in das Hydrochlorid über (EMDE in ULLMANNs Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VIII [Berlin-Wien 1931], S. 194, 195; vgl. HESSE, A. 153, 75). Trennung des Papaverins von Narkotin durch Behandeln der verd. Lösung der Hydrochloride des Alkaloidgemisches mit Kaliumferricyanid, wodurch nur Papaverin gefällt wird; FLUGGE, Ar. 225, 344; R. 6, 158. Trennung des Papaverins von den stärker basischen Alkaloiden des Opiums durch Fällen

der verdünnten wäßrigen Lösung der Hydrochloride mit Natriumacetat, wodurch freies Papaverin fast quantitativ abgeschieden wird: PLUGGE, *Ar.* **224**, 1002, 1005, 1011; **225**, 344. Zur Isolierung und Gewinnung von Papaverin aus dem Opium vgl. ferner VOGTHERR (SIEDLER) in ULLMANN'S ENZYKLOPÄDIE, 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 221; SCHWYZER, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 393.

Physikalische Eigenschaften. Prismen (aus Alkohol + Äther); Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). Rhombisch (FOUILLON, *M.* **6**, 672). *F.*: 147° (GOLDSCHMIEDT, *M.* **6**, 373; PICTET, GAMS, *C. r.* **149**, 212; *B.* **43**, 2951). *D.*₄ (fest): 1,308—1,337 (SCHRÖDER, *B.* **13**, 1075). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2477,2 kcal/Mol (LEROY, *C. r.* **129**, 222; *A. ch.* [7] **21**, 110). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 376; *Fr.* **43**, 164. Ist optisch-inaktiv (Go., *M.* **9**, 42). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 59). Leuchtet deutlich beim Erhitzen an der Luft mit oder ohne Kaliumhydroxyd oder beim Schütteln mit alkoh. Kalilauge und Bromwasser (TE., *Ph. Ch.* **53**, 92). Selbst in kochendem Wasser nur spurenweise löslich (Go., *M.* **6**, 672). 1 Tl. löst sich bei 15° in 86 Tln. 97%igem Alkohol (HESSE, *J. pr.* [2] **68**, 196); leicht löslich in heißem Alkohol, in Chloroform und Aceton (HE., *A.* **153**, 76). Löslich bei 10° in 258 Tln. Äther (HE., *A.* **153**, 76). 100 Tle. Tetrachlorkohlenstoff lösen bei 17° 0,203 Tle. Papaverin (SCHINDELMEISER, *Ch. Z.* **25**, 129). Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol (HE., *A.* **153**, 76), unlöslich in Petroläther (PI., *Ga.*, *B.* **43**, 2952). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **83**, 616. Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 20°: ca. 9×10^{-8} (ermittelt aus dem durch Farbveränderung von Methylorenge gemessenen Grad der Hydrolyse des Hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **95**, 762). Aus der wäßr. Lösung des salzsauren Papaverins fallen Salze schwächerer anorganischer Säuren (PLUGGE, *Ar.* **225**, 792) oder Natriumacetat (PL., *Ar.* **224**, 1002) die freie Base. Wärmetönung beim Neutralisieren mit Salzsäure: LE., *C. r.* **129**, 222; *A. ch.* [7] **21**, 110.

Chemisches Verhalten. Papaverin wird durch Natriumdichromat in Eisessig zu Papaveraldin (Syst. No. 3241) oxidiert (PSCHORR, *B.* **37**, 1936). Bei der Oxydation von Papaverin mit Kaliumpermanganat entstehen je nach Versuchsbedingungen wechselnde Mengen von Papaveraldin, Papaverinsäure (Syst. No. 3374), 6,7-Dimethoxy-isochinolin-carbonsäure-(1) (Syst. No. 3352), Pyridin-tricarbonsäure-(2,3,4) (Syst. No. 3310), Metahemipinimid (Syst. No. 3241), Metahemipinsäure (Bd. X, S. 552), Veratrumsäure (Bd. X, S. 393), Oxalsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (GOLDSCHMIEDT, *M.* **6**, 374, 954, 956; *7*, 48C; *8*, 511; *9*, 341, 346, 359, 762, 778). Reduzierende Wirkung auf Metallsalze: SIMMER, *Ar.* **244**, 682. Beim Kochen von Papaverin mit Zinn in einem Gemisch von konz. Salzsäure und Alkohol entsteht als Hauptprodukt Py-Tetrahydro-papaverin (S. 209) und daneben inakt. 2,4-Dihydro-papaverin (dl-Pavin) (S. 213) (PYMAN, *Soc.* **95**, 1614; vgl. Go., *M.* **7**, 495). Bei der Einw. von Bromwasser auf die Lösung von salzsaurem oder bromwasserstoffsaurem Papaverin erhält man Brompapaverin (S. 227) (ANDERSON, *A.* **94**, 238; Go., *M.* **6**, 673; DECKER, *B.* **37**, 3810, 3812). Beim Behandeln von Papaverin mit Salpetersäure entsteht Nitropapaverin (S. 228) (A., *A.* **94**, 237; HESSE, *A. Spl.* **8**, 292; PSCHORR, *B.* **37**, 1927, 1930). Beim Einleiten von nitrosen Gasen (aus Salpetersäure durch Arsenstioxyd) in die siedende Lösung von salzsaurem Papaverin in Chloroform wird Nitrosopapaverin (S. 228) gebildet; fügt man Natriumnitrit zu einer wäßr. Lösung von salzsaurem Papaverin, so entsteht Papaveraldin-oxim vom Schmelzpunkt 235—236° (Syst. No. 3241) (PICTET, KRAMERS, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **15**, 121, 123; *C.* **1903** I, 844). Kocht man Papaverin mit konz. Salzsäure, so entsteht Papaverolin-dimethyläther (S. 220) (PI., *Kr.*). Bei trockenem Erhitzen von Papaverin-hydrochlorid erhält man Anhydro-[2-methyl-6,7-dioxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd] (Protocapaverin) (S. 223) (PI., *Kr.*; HESSE, *J. pr.* [2] **68**, 200; vgl. SPÄTH, EPSTEIN, *B.* **61** [1928], 335). Beim Kochen von Papaverin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure erfolgt Bildung von Papaverolin und 4 Mol Methyljodid (Go., *M.* **6**, 966; vgl. a. KRAUSS, *M.* **11**, 351). Liefert bei der Destillation mit (wasserhaltigem) Kaliumhydroxyd Methylamin, Protocatechusäure, Homobrenzcatechindimethyläther (Bd. VI, S. 879) und wenig Oxalsäure (Go., *M.* **4**, 705; *6*, 969). — Papaverin vereinigt sich mit Methyljodid schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100° (DE., KLAUSER, *B.* **37**, 525; vgl. CLAUS, HÜRTLIN, *B.* **18**, 1576; Go., *M.* **6**, 692) oder beim Kochen in Methylalkohol (PI., ATHANASESCU, *B.* **33**, 2347) zu Papaverin-jodmethylat. Beim Erhitzen mit konz. Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° entsteht Methylenpapaverin (S. 230) (KOENIGS, *B.* **32**, 3612; vgl. SPÄTH, POLGAR, *B.* **59** [1926], 2787).

Physiologische Wirkung. Papaverin hat eine weit schwächere narkotische Wirkung als Morphin (v. SOBROEDER, *Ar. Ph.* **17**, 132). Es wirkt lähmend auf die glatte Muskulatur, daher krampfaufhebend; zur physiologischen Wirkung vgl. ferner STARKENSTEIN in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 996.

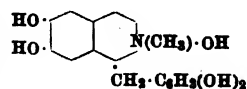
Identifizierung, Nachweis und Bestimmung. Eine Reihe von Farbreaktionen, die dem Papaverin zugeschrieben wurden, ist auf Verunreinigung durch Kryptopin zurück-

zuführen (PIOTET, KRAMERS, B. 43 [1910], 1335). Die Lösung von Papaverin in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist farblos; sie färbt sich bei langsamem Erwärmen auf 110° hellrosa, dann dunkler und ist bei 200° dunkelviolet; die Farbe verschwindet auf Zusatz von Wasser (PIOTET, GAMS, B. 42, 2952; vgl. HESSE, A. 153, 76; A. Spl. 8, 289; J. pr. [2] 68, 196). Papaverin gibt mit einer kalten Lösung von 0,5 g seleniger Säure in 100 g konz. Schwefelsäure eine grünlichblaue, dann tiefviolette Färbung (MECKE, C. 1899 II, 684). Fällungsreaktion mit Methylarinsäure: VITALLI, C. 1905 I, 1700. Weitere Reaktionen des Papaverins: REICHARD, C. 1906 II, 1290; P. C. H. 48, 288, 313, 334. Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Doppelbrechung: KLEY, R. 22, 376; Fr. 43, 164. Zur quantitativen Bestimmung von Papaverin neben anderen Opiumalkaloiden vgl. PLUGGE, Ar. 225, 351; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 615. Über Trennung von anderen Opiumalkaloiden vgl. S. 220.

Salze. $C_{20}H_{21}O_4N + HCl$. Säulen (aus Wasser) (KOPF, A. 66, 127). Monoklin (FOULLON, M. 6, 675; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 948). F: $220-221^\circ$ (Zers.) (GOLDSCHMIEDT, M. 6, 675), $210-213^\circ$ (Zers.) (HESSE, J. pr. [2] 68, 194). Löslich bei 18° in 37,3 Tln. Wasser (HE., A. 153, 78; A. Spl. 8, 291). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: LEROY, C. r. 129, 222; A. ch. [7] 21, 111. — $C_{20}H_{21}O_4N + HBr$. Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). Monoklin (F., M. 6, 677). F: $213-214^\circ$ (Zers.) (Go., M. 6, 677). — $C_{20}H_{21}O_4N + HI$. Dimorph; aus verd. Alkohol erhält man eine monokline, mit Papaverin-Hydrochlorid isomorphe, und in überwiegender Menge eine monoklin prismatische Form; aus Wasser krystallisiert nur die letztgenannte Form (F., M. 6, 678; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 948). Schmilzt unter Zersetzung bei 200° (Go., M. 6, 678), 196° (HE., J. pr. [2] 68, 195). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol (How, A. 92, 337). — $C_{20}H_{21}O_4N + HI + 2I$. Purpurrote Prismen (aus Alkohol) (ANDERSON, A. 94, 240; JÖRGENSEN, J. pr. [2] 2, 442). Monoklin (F., M. 7, 511). Unlöslich in Wasser (AN.). — $C_{20}H_{21}O_4N + HI + 4I$. Rötliche Nadeln (aus Alkohol) (AN., A. 94, 240). — $C_{20}H_{21}O_4N + H_2SO_4$. Prismen (Go., M. 6, 681). Monoklin prismatisch (F., M. 6, 682; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 953). — $2C_{20}H_{21}O_4N + H_2Cr_2O_7$ (PLUGGE, Ar. 225, 801; J. 1887, 2177). Goldgelbe Nadeln (aus Essigsäure). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser; lichtempfindlich (Go., M. 6, 684). — $C_{20}H_{21}O_4N + HNO_3$. Tafeln. Monoklin prismatisch (F., M. 6, 681; vgl. GROTH, Ch. Kr. 5, 953). Leicht löslich in warmem Wasser (Go., M. 6, 680). — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + ZnCl_2$. Rechtwinklige Blättchen (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol) (Go., M. 6, 689). Tetragonal (F., M. 6, 690; 7, 514). — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + ZnI_2$. Blättchen (aus Alkohol). Löslich in heißem Wasser; lichtempfindlich (JAHODA, M. 7, 515). — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + CdCl_2$. Krystalle (aus Alkohol). Tetragonal (F., M. 7, 513). F: 176° (J., M. 7, 513). — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + CdBr_2$. Niederschlag. F: 185° (J., M. 7, 514). — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + CdI_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 180° (J., M. 7, 514). — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + HgCl_2$. Prismen (aus Alkohol) (Go., M. 6, 688). Triklin(?) (F., M. 6, 688). — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HI + HgI_2$. Krystalle (aus Alkohol) (J., M. 7, 512). — $8C_{20}H_{21}O_4N + 8HF + 4TiF_4 + 3H_2O$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHAEFFER, Am. Soc. 30, 1864). — $C_{20}H_{21}O_4N + 4HCN + Fe(CN)_2 + 5H_2O$ (GRESHOFF, C. 1903 II, 385; vgl. PL., Ar. 225, 807; J. 1887, 2177). — $C_{20}H_{21}O_4N + HCl + FeCl_3 + H_2O$. Ziegelrote Täfelchen. F: 195° (SCHOLTZ, C. 1908 I, 1466). — $C_{20}H_{21}O_4N + HCl + FeCl_3 + 2H_2O$. Orangefarbene Körner. F: 195° (SCH., C. 1908 I, 1466). — $3C_{20}H_{21}O_4N + 3HCN + Fe(CN)_2$ (bei 100°). Gelber Niederschlag (PL., Ar. 225, 809). — $2C_{20}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Prismen (aus konz. Salzsäure). Rhombisch(?) (F., M. 6, 687). F: 198° (Go., M. 6, 686), 196° (PIOTET, GAMS, B. 42, 2952). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (Go.). — Pikrat $C_{20}H_{21}O_4N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol) (Go., M. 6, 685). F: 183° (Pr., GA., B. 42, 2952). — Benzoat $C_{20}H_{21}O_4N + C_6H_5O_2$. Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (F., M. 7, 508; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 953). F: 145° ; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (J., M. 7, 508). — Oxalat $C_{20}H_{21}O_4N + C_2H_2O_4$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 195° (Schäumen) (HE., J. pr. [2] 68, 193). — Succinat $2C_{20}H_{21}O_4N + C_4H_2O_6$. Tafeln (aus Alkohol). F: 171° ; löslich in heißem Wasser (J., M. 7, 507). — Rhodanid $C_{20}H_{21}O_4N + HCNS$. Prismen (aus Wasser). F: 152° ; schwer löslich in kaltem, sehr leicht in siedendem Wasser (HE., J. pr. [2] 68, 195). — Salicylat $C_{20}H_{21}O_4N + C_7H_5O_3$. Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (F., M. 7, 510; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 954). F: 130° (J., M. 7, 510). — Pikrolonat. Nadeln (aus Alkohol). F: 221° (Pr., GA., B. 42, 2952).

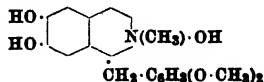
Pseudopapaverin $C_{20}H_{21}O_4N$. Die unter diesem Namen und mit dieser Formel von HESSE, J. pr. [2] 68, 193, 196, beschriebene Verbindung ist nach SPÄTH, POLGAR, B. 59 [1926], 2788 identisch mit Papaverin.

Papaverolin-hydroxymethylat, N-Methyl-papaveroliniumhydroxyd $C_{17}H_{17}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Papaverin-chlormethylat mit Salzsäure im Rohr auf $160-180^\circ$ (CLAUS, KASSNER, J. pr. [2] 56,

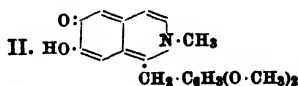
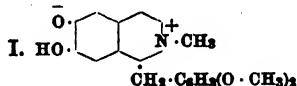


344). Das Jodid erhält man beim Erhitzen von Papaverin-jodmethylat mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von etwas Phosphor im Rohr auf 130° (CL., KA., *J. pr.* [2] 56, 345). — Chlorid $C_{17}H_{19}O_4N \cdot Cl$. Krystallkrusten (aus verd. Alkohol). F: 235°¹⁾. — Jodid $C_{17}H_{19}O_4N \cdot I$. Rotbraune Krystallaggregate (aus verd. Alkohol). F: 77°²⁾.

2-Methyl-6,7-dioxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd, Papaverolin-dimethyläther-hydroxymethylat, Ammoniumbase des Protopapaverins $C_{19}H_{21}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen beim Lösen von Protopapaverin (s. u.) in Säuren (PIOTET, KRAMERS, *Arch. sci. phys. nat. Genève* [4] 15, 129; Ö. 1903 I, 845; HESSE, *J. pr.* [2] 68, 201). — $C_{19}H_{20}O_4N \cdot Cl + H_2O$. Blaßgelbe Prismen oder Doppelpyramiden (aus Wasser) (H.). Schmilzt wasserhaltig bei 65°, nach dem Trocknen bei 110° bei 192° (P., KR.); schmilzt wasserfrei bei 200°; läßt sich sehr schwer entwässern (H.). — $C_{19}H_{20}O_4N \cdot Br + 5H_2O$. Blaßgelbe Oktaeder (H.). — $C_{19}H_{20}O_4N \cdot I + 3H_2O$. Bräunlichgelbe Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (P., KR.). — Nitrat. Gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Wasser (H.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F (des wasserfreien Salzes): 155° (Zers.) (P., KR.). — $2C_{19}H_{20}O_4N \cdot Cl + PtCl_6$. Orangegelber Niederschlag. F: 231° (Zers.); sehr schwer löslich in siedendem Wasser und verd. Salzsäure (P., KR.). — $2C_{19}H_{20}O_4N \cdot Cl + PtCl_6 + 5H_2O$. Orangefarbenes Krystallpulver (H.). — Pikrat. Gelbe Tafeln. F: 206,5° (P., KR.). — Oxalat $C_{19}H_{20}O_4N \cdot C_2H_2O_4 + 5H_2O$. Gelbe Oktaeder oder Prismen. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann gegen 138°; schäumt bei ca. 150° auf; schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser (H.).

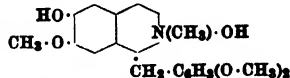


Anhydro-[2-methyl-6,7-dioxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd], Protopapaverin $C_{19}H_{21}O_4N$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, EPSTEIN, *B.* 61 [1928], 335; KITASATO, ROBINSON, *Soc.* 1932, 785. — *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Papaverin auf seine Schmelztemperatur bis zum Aufhören des Schäumens (HESSE, *J. pr.* [2] 68, 200), auf 195–200° (PIOTET, KRAMERS, *Arch. sci. phys. nat. Genève* [4] 15, 128; Ö. 1903 I, 844). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich bei 240°, schmilzt bei 260° (H.); zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen (P., KR.); F: 279–280° (SP., E.). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Chloroform, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin



(P., KR.). Liefert beim Lösen in Säuren die Salze des Papaverolin-dimethyläther-hydroxymethylats (s. o.) (P., KR.; H.). — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol im Rohr auf 120–125° ein in wasserhaltigen Tetraedern krystallisierendes, in heißem Wasser und in Alkohol leicht lösliches, in Äther unlösliches Jodid $I \cdot (CH_3)_2NC_6H_3(OH)(O \cdot CH_3) \cdot CH_3 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ (?) vom Schmelzpunkt 63–64°; dieses geht beim Behandeln mit Silberchlorid in ein in Tetraedern krystallisierendes, bei 70–71° schmelzendes Chlorid über, das bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure eine in Alkalien lösliche, in Alkalicarbonaten unlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 76° (vielleicht inaktives Kodamin; vgl. S. 210) liefert (P., KR.; vgl. SPÄTH, EPSTEIN, *B.* 61, 336). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos; beim Erwärmen färbt sie sich purpurviolett; in alkoh. Lösung entsteht mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Färbung (H.). — Natriumsalz. Schmilzt bei 160–175°; leicht löslich in Wasser, schwer in überschüssiger Natronlauge (P., KR.).

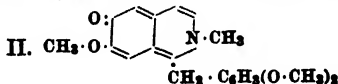
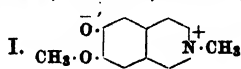
2-Methyl-6-oxy-7-methoxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd, Papaverolin-trimethyläther-hydroxymethylat, N-Methyl-norpapaveriniumhydroxyd $C_{20}H_{23}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen beim Behandeln des entsprechenden Betains (S. 224) mit Säuren (DECKER, DUNANT, *A.* 368, 303; 305). — $C_{20}H_{22}O_4N \cdot Cl$. Farblose Krystalle. F: 222°. — $C_{20}H_{22}O_4N \cdot I + H_2O$. Honiggelbe Krystalle. F (des wasserfreien Salzes): ca. 180° (Zers.). — $C_{20}H_{22}O_4N \cdot O \cdot CrO_2H$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 70° unter Abscheidung von Chromoxyd. Sehr lichtempfindlich. — $2C_{20}H_{22}O_4N \cdot Cl + PtCl_6 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln oder Blättchen. F (des wasserfreien Salzes): 215° (Zers.). — Pikrat $C_{20}H_{22}O_4N \cdot O \cdot C_6H_2O_4N_3$ (110°). Blättchen. F: 215°.



¹⁾ Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] fanden KITASATO, ROBINSON, *Soc.* 1932, 787 für dieses Salz F: 264° (Zers.).

²⁾ Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] beschreiben KITASATO, ROBINSON, *Soc.* 1932, 787 dieses Salz als farblose, wasserfreie Prismen, F: 208° (Zers.); das Produkt von CLAUD, KASNER war vermutlich wasserhaltig.

Anhydro-[2-methyl-6-oxy-7-methoxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd], „N-Methyl-norpapaverinium-phenolbetain“ $C_{24}H_{24}O_4N$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, EPSTEIN, B. 59 [1926], 2794. — B. Man trägt in die siedende wäßrige Lösung des methylschwefelsauren Salzes des N-Methyl-papaveriniumhydroxyds unter Durchleiten von Wasserdampf eine verd. Lösung von Natrium- oder Bariumhydroxyd ein (DECKER, DUNANT, A. 358, 301, 304; vgl. STRANSKY, M. 9, 758). — Hellgelbe Würfel



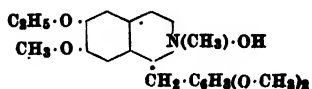
mit 6 oder 7 H_2O (aus Wasser); F (der wasserhaltigen Verbindung): 60–65°, (der wasserfreien Verbindung): 251° (geringe Zersetzung); sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Äther; aus konzentrierter wäßriger Lösung durch 50%ige Natronlauge fällbar; bildet mit Säuren N-Methyl-norpapaveriniumsalze (S. 223); wird aus den Salz-Lösungen durch Natriumcarbonat oder Ammoniak gefällt (D., D., A. 358, 302, 303). — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° oder mit Dimethylsulfat auf 120° die entsprechenden Salze des N-Methyl-papaveriniumhydroxyds (D., D., A. 358, 318). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer, schließlich violetter Farbe (D., D., A. 358, 303).

Papaverin-hydroxymethylat, N-Methyl-papaveriniumhydroxyd $C_{21}H_{23}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Das Jodid entsteht aus Papaverin beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° (DECKER, KLAUSER, B. 37, 525; vgl. CLAUS, HÜETLIN, B. 18, 1576; GOLDSCHMIEDT, M. 6, 692) oder beim Kochen mit Methyljodid in Methylalkohol (PICTET, ATHANASESCU, B. 33, 2347). Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Papaverin mit Dimethylsulfat auf 100–110° (DE., PSCHORR, B. 37, 3401; DE., DUNANT, A. 358, 317). Das Jodid bezw. methylschwefelsaure Salz entsteht beim Erhitzen von N-Methyl-norpapaverinium-phenolbetain (s. o.) mit Methyljodid im Rohr auf 100° bezw. mit Dimethylsulfat auf 120° (DE., DU., A. 358, 318, 319). N-Methyl-papaveriniumsalze entstehen ferner bei der Einw. von Säuren auf N-Methyl-isopapaverin (S. 229) (DE., KL., B. 37, 526).

Beim Leiten von Luft durch die alkal. Lösung des methylschwefelsauren Salzes entsteht 2-Methyl-6,7-dimethoxy-isochinolon-(1) (Syst. No. 3240) (DECKER, PSCHORR, B. 37, 3401). Das Chlorid wird durch Reduktion mit Zinn + Salzsäure in dl-Laudanosin (S. 210) übergeführt (PICTET, ATHANASESCU, B. 33, 2347). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,3) auf N-Methyl-papaveriniumsalze entstehen die Salze des N-Methyl-nitropapaveriniumhydroxyds (S. 228) (DE., B. 38, 1279). Beim Erhitzen des Chlorids mit Salzsäure im Rohr auf 160–180° oder des Jodids mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor im Rohr auf 130° bilden sich Salze des N-Methyl-papaveroliniumhydroxyds (CLAUS, KASSNER, J. pr. [2] 56, 345, 346). Läßt man Natrium- oder Bariumhydroxyd auf das methylschwefelsaure Salz in stark verdünnter, wäßriger Lösung unter Durchleiten von Wasserdampf einwirken, so erhält man N-Methyl-norpapaverinium-phenolbetain (DE., DUNANT, A. 358, 301). Bei der Einw. von nicht zu verdünnter (vgl. DE., DU., A. 358, 293) Natronlauge auf das Jodid entsteht N-Methyl-isopapaverin (DE., KLAUSER, B. 37, 525). Beim Kochen des Jodids mit 3–4 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol unter Luftabschluß bis zum Aufhören der Methylamin-Entwicklung bildet sich 1-Oxy-6,7-dimethoxy-2-[3,4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin (Bd. VI, S. 1191) (DE., DU., A. 358, 323; DE., A. 362, 305).

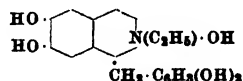
Jodid $C_{21}H_{23}O_4N \cdot I$. Rasch verwitternde Blätter mit 4 H_2O (aus verd. Alkohol) (GOLDSCHMIEDT, M. 6, 693; 10, 676 Anm.). Monoklin prismatisch (BECKENKAMP, Z. Kr. 12, 160; J. 1886, 1717; vgl. FOULLON, M. 6, 693; Groth, Ch. Kr. 5, 950). Schmilzt wasserhaltig bei 55–60° (Go.), 60–65° (DECKER, DUNANT, A. 358, 318), 65° (PICTET, ATHANASESCU, B. 33, 2347), wasserfrei bei 195° (Go.; CLAUS, EDINGER, J. pr. [2] 38, 496; DE., DU.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol, unlöslich in Äther (CLAUS, HÜETLIN, B. 18, 1577). — Sulfat $[C_{21}H_{23}O_4N \cdot O]_2SO_4 \cdot xH_2O$. Hygroskopische Krystalle. Schmilzt nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei ca. 110°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (CLAUS, KASSNER, J. pr. [2] 56, 338). — Methylschwefelsaures Salz $C_{21}H_{23}O_4N \cdot O \cdot SO_3 \cdot O \cdot CH_3$. Hygroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (DE., DU., A. 358, 318). — Pikrat $C_{21}H_{23}O_4N \cdot O \cdot C_6H_5O_2N_2$. Warzen (aus Alkohol) (DE., KLAUSER, B. 37, 527). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 132–133°, erstarrt dann wieder und schmilzt bei 175–176°; schmilzt bei langsamem Erhitzen bei 175° (DE., DU., A. 358, 317).

2-Methyl-7-methoxy-6-äthoxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd, Homopapaverin-hydroxymethylat, N-Methyl-homopapaveriniumhydroxyd $C_{23}H_{27}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Das Bromid bezw. Jodid entsteht

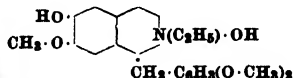


beim Erhitzen von N-Methyl-norpapaverinium-phenolbetain (S. 224) mit Äthylbromid oder Äthyljodid auf 100° (DECKER, DUNANT, A. 358, 312, 313). — Bromid $C_{22}H_{26}O_4N \cdot Br$. Glasige Masse. Leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{22}H_{26}O_4N \cdot I$. Orangefarbene Krystalle mit 1 Mol C_2H_5O (aus Alkohol). Die alkoholfreie Verbindung schmilzt bei 187—188° unter Zersetzung. — Pikrat $C_{22}H_{26}O_4N \cdot O \cdot C_6H_3O_6N_3$ (bei 110°). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134°.

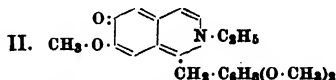
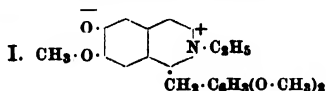
Papaverolin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-papaveroliniumhydroxyd $C_{16}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{16}H_{19}O_4N \cdot Cl$. B. Beim Erhitzen von N-Äthyl-papaveriniumchlorid mit Salzsäure im Rohr auf 160—180° (CLAUS, KASSNER, J. pr. [2] 56, 344). Krystalle. F: 215°.



2-Äthyl-6-oxy-7-methoxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd, Papaverolin-trimethylätherhydroxyäthylat, N-Äthyl-norpapaveriniumhydroxyd $C_{21}H_{25}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Die Salze entstehen beim Behandeln des entsprechenden Betains (s. u.) mit Säuren (DECKER, DUNANT, A. 358, 310). — $C_{21}H_{25}O_4N \cdot Cl$. Wasserhaltige Krystalle. Schmilzt wasserfrei bei 196°. — $C_{21}H_{25}O_4N \cdot Br$. Krystalle mit 4H₂O (aus Wasser). Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 61—62°, das wasserfreie bei 195° bis 196°. — Jodid. Gelbe Krystalle. F: unter 100°. — Pikrat $C_{21}H_{25}O_4N \cdot O \cdot C_6H_3O_6N_3$. Gelbe Krystalle mit 1C₂H₅O (aus Alkohol). F: 179—180°.



Anhydro-[2-äthyl-6-oxy-7-methoxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd], „N-Äthyl-norpapaverinium-phenolbetain“ $C_{21}H_{23}O_4N$, Formel I bzw. II. B. Beim Eintragen von verd. Natronlauge in eine wäbr. Lösung von N-Äthyl-papaveriniumbromid oder



-jodid unter Durchleiten von Wasserdampf (DECKER, DUNANT, A. 358, 308; vgl. STRANSKY, M. 9, 752; GOLDSCHMIEDT, M. 10, 678). — Krystallisiert aus Wasser in hellgelben Krystallen mit 6H₂O, aus Pyridin mit 2C₂H₅N, aus Alkohol auch mit Lösungsmittel, aus Chloroform in gelben wasserfreien Krystallen (D., D.). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 66° bis 67°, die wasserfreie bei 179—180°; sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin (D., D.). — Geht beim Behandeln mit Methyljodid in N-Äthyl-papaveriniumjodid über (D., D.).

Papaverin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-papaveriniumhydroxyd $C_{22}H_{27}O_4N = (HO)(C_6H_5)NC_2H_5(O \cdot CH_2)$. B. Das Bromid bzw. Jodid entsteht beim Erhitzen von Papaverin mit Äthylbromid oder Äthyljodid im Rohr auf 100° (CLAUS, HÜTTLIN, B. 18, 1576; GOLDSCHMIEDT, M. 6, 694; DECKER, DUNANT, A. 358, 319, 320). N-Äthyl-papaveriniumsalze entstehen aus N-Äthyl-norpapaverinium-phenolbetain bei der Einw. von Methyljodid (DECKER, DUNANT, A. 358, 291) oder von Dimethylsulfat bei 100° (DE., DU., A. 358, 320). Das Pikrat entsteht bei der Einw. von Pikrinsäure auf N-Äthyl-isopapaverin (DE., KLAUSER, B. 37, 527). — Bei der Oxydation des Bromids mit Kaliumpermanganat in wäbr. Lösung entstehen N-Äthyl-metahemipininimid (Syst. No. 3241), Papaveralidin (Syst. No. 3241), Veratrumsäure, Oxalsäure und Essigsäure (Go., M. 9, 339). Beim Erhitzen des Chlorids mit Salzsäure im Rohr auf 160—180° wird N-Äthyl-papaveroliniumchlorid gebildet (CLAUS, KASSNER, J. pr. [2] 56, 344). Das Bromid bzw. Jodid geht beim Behandeln in wäbr. Lösung mit verd. Natronlauge unter Durchleiten von Wasserdampf in N-Äthyl-norpapaverinium-phenolbetain über (DE., DU., A. 358, 308). Läßt man konzentrierte Natronlauge auf das Jodid bei Zimmertemperatur einwirken, so erhält man N-Äthyl-isopapaverin (DE., KL., B. 37, 525). Beim Kochen des Bromids mit Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Äthylamin 1-Oxy-6,7-dimethoxy-2-[3,4-dimethoxy-phenyl]-naphthalin (Bd. VI, S. 1191) (Go., M. 10, 686; vgl. DE., DU., A. 358, 323; DE., A. 358, 305). — Chlorid $C_{22}H_{27}O_4N \cdot Cl + 4H_2O$. Säulen (aus Wasser oder verd. Alkohol) (CLAUS, HÜ.). Triklin (BECKENKAMP, Z. Kr. 12, 162; J. 1886, 1718; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 950). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (JAHODA, M. 7, 516). — Bromid $C_{22}H_{27}O_4N \cdot Br + 4H_2O$ (DE., DU., A. 358, 320). Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). Triklin pinakoidal (BE., J. pr. [2] 47, 525; Z. Kr. 22, 136; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 951). F (des wasserfreien Salzes): 206—207° (DE., DU., A. 358, 320; vgl. Go., M. 6, 695). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform (CL., HÜ.). — Jodid $C_{22}H_{27}O_4N \cdot I$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol und Wasser). Monoklin prismatisch (BE., Z. Kr. 12, 161; J. 1886, 1717; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 952). F: 216° (Zers.) (CL., HÜ.; DE., DU., A. 358, 319). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Benzol, löslich in Chloroform (DE., DU.). — Dichromat $[C_{22}H_{27}O_4N]_2Cr_2O_7$. Bräunlichgelbe Plättchen (aus Wasser). F: 139°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (CL., KASSNER, J. pr. [2] 56, 338). — Nitrat $C_{22}H_{27}O_4N \cdot O \cdot NO_3 + 3H_2O$. Säulen (aus Wasser).

Verliert über Schwefelsäure $2H_2O$, den Rest bei 100° (CL., HÜ.). — $2C_{22}H_{23}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 223° (Zers.) (CL., HÜ.). — Pikrat $C_{22}H_{23}O_4N \cdot O \cdot C_6H_4O_2N_3$. Gelbe Krystalle mit $1C_2H_5O$ (aus Alkohol) (DE., DU., A. 358, 321). F: 153° (DE., DU.), $154-155^\circ$ (DE., KL., B. 37, 527).

2-Äthyl-7-methoxy-6-äthoxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd, Homopapaverin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-homopapaveriniumhydroxyd $C_{22}H_{29}O_4N = (HO)(C_2H_5 \cdot CH_2)NC_{10}H_9(O \cdot CH_3)_2(O \cdot C_2H_5)$. B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von N-Äthyl-norpapaverinium-phenolbetain (S. 225) mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (DECKER, DUNANT, A. 358, 315). — Jodid $C_{22}H_{29}O_4N \cdot I + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: $221-223^\circ$ (Zers.). — Pikrat $C_{22}H_{29}O_4N \cdot O \cdot C_6H_4O_2N_3$. Gelbe Krystalle. F: $126-127^\circ$ (Zers.).

Papaverolin-hydroxypropylat, N-Propyl-papaveroliniumhydroxyd $C_{23}H_{31}O_4N = (HO)(C_2H_5 \cdot CH_2)NC_{10}H_9(OH)_2$. — Bromid $C_{23}H_{31}O_4N \cdot Br$. B. Beim Erhitzen von N-Propyl-papaveriniumbromid mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf $130-140^\circ$ (CLAUS, KASSNER, J. pr. [2] 56, 344). Gelbliche Prismen. F: 140° .

Papaverin-hydroxypropylat, N-Propyl-papaveriniumhydroxyd $C_{23}H_{31}O_4N = (HO)(C_2H_5 \cdot CH_2)NC_{10}H_9(O \cdot CH_3)_2$. B. Das Bromid entsteht beim Erhitzen von Papaverin mit Propylbromid im Rohr auf 120° (CLAUS, KASSNER, J. pr. [2] 56, 328 Anm.). — Das Bromid geht bei der Einw. von Natronlauge in N-Propyl-isopapaverin über (CL., KA., J. pr. [2] 56, 328; vgl. DECKER, KLAUSER, B. 37, 522). Feuchtes Silberoxyd wirkt oxydierend (CL., KA., J. pr. [2] 56, 335). Die N-Propyl-papaveriniumsalze geben bei gelindem Erwärmen ihrer wäßr. Lösung mit der entsprechenden Menge Bleihydroxyd eine farblose, stark alkalische Lösung, aus der man bei vorsichtigem Eindunsten zerfließliche, sich rasch in N-Propyl-isopapaverin umwandelnde Nadeln (N-Propyl-papaveriniumhydroxyd oder das daraus durch Umlagerung entstehende Carbinol?) erhält; läßt man Bleihydroxyd in absol. Alkohol in der Wärme einwirken, so erhält man 2-Propyl-6,7-dimethoxy-1-äthoxy-1-veratryl-1,2-dihydroisochinolin (S. 232) (CL., KA., J. pr. [2] 56, 333, 341; vgl. DE., KL., B. 37, 522; DE., DUNANT, A. 358, 322 Anm. 2). — Chlorid $C_{23}H_{31}O_4N \cdot Cl$. Hellgelbe Krystalle. F: 80° ; leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., KA., J. pr. [2] 56, 334). — Bromid $C_{23}H_{31}O_4N \cdot Br$. Wasserhaltige Tafeln; triklin pinakoidal (BECKENKAMP, Z. Kr. 12, 162; J. 1886, 1718; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 952); bernsteingelbe Prismen (aus verd. Alkohol) (CL., KA., J. pr. [2] 56, 328 Anm.). — Sulfat $[C_{23}H_{31}O_4N]_2SO_4 \cdot 2H_2O$. Krystalle. F: 126° ; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., KA., J. pr. [2] 56, 339).

Papaverin-hydroxyisopropylat, N-Isopropyl-papaveriniumhydroxyd $C_{23}H_{31}O_4N = (HO)[(CH_3)_2CH]NC_{10}H_9(O \cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{23}H_{31}O_4N \cdot I$. B. Bei 20-stündigem Erhitzen von Papaverin mit Isopropyljodid auf 100° (DECKER, KLAUSER, B. 37, 3812). Krystalle (aus Alkohol). F: $93-94^\circ$.

Papaverin-hydroxybutylat, N-Butyl-papaveriniumhydroxyd $C_{24}H_{33}O_4N = (HO)(C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)NC_{10}H_9(O \cdot CH_3)_2$. B. Das Bromid entsteht beim Erhitzen von Papaverin mit n-Butylchlorid im Rohr auf 100° (DECKER, KLAUSER, B. 37, 3810). Zur Gewinnung des Chlorids behandelt man das Bromid mit Alkali und läßt auf das entstandene N-Butyl-isopapaverin verd. Salzsäure einwirken (D., K., B. 37, 3810). — Chlorid $C_{24}H_{33}O_4N \cdot Cl + 2H_2O$. Nadeln. F: $131-132^\circ$. — Bromid $C_{24}H_{33}O_4N \cdot Br + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 109° , wird dann wieder fest und schmilzt bei 217° unter Zersetzung. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: ca. 200° (Zers.). — Chloroplatinat. F: 204° . — Pikrat. Krystalle. F: $151-152^\circ$.

Papaverin-hydroxyisobutylat, N-Isobutyl-papaveriniumhydroxyd $C_{24}H_{33}O_4N = (HO)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2]NC_{10}H_9(O \cdot CH_3)_2$. — Jodid $C_{24}H_{33}O_4N \cdot I$. B. Beim Erhitzen von Papaverin mit Isobutyljodid auf 100° (DECKER, KLAUSER, B. 37, 3811). Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: $171-172^\circ$.

Papaverolin-hydroxybenzylat, N-Benzyl-papaveroliniumhydroxyd $C_{25}H_{33}O_4N = (HO)(C_2H_5 \cdot CH_2)NC_{10}H_9(OH)_2$. — Chlorid $C_{25}H_{33}O_4N \cdot Cl + 2H_2O$. B. Beim Erhitzen von Papaverin-chlorbenzylat mit Salzsäure im Rohr auf $160-180^\circ$ (CLAUS, KASSNER, J. pr. [2] 56, 344). Rhomboeder (aus verd. Alkohol). F: 158° .

Papaverin-hydroxybenzylat, N-Benzyl-papaveriniumhydroxyd $C_{25}H_{33}O_4N = (HO)(C_2H_5 \cdot CH_2)NC_{10}H_9(O \cdot CH_3)_2$. B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Papaverin mit Benzylchlorid im Rohr auf 100° (CLAUS, HÜFTLIN, B. 18, 1576; GOLDSCHMIDT, M. 6, 697), bequemer in offenem Gefäß auf 105° (Go., M. 9, 330; STRANSKY, M. 9, 756). Das Chlorid entsteht beim Lösen von N-Benzyl-isopapaverin in verd. Salzsäure (CL., KASSNER, J. pr. [2] 56, 326), das Pikrat bei der Einw. von Pikrinsäure auf N-Benzyl-isopapaverin (DECKER, KLAUSER, B. 37, 529). — Bei der Oxydation des Chlorids mit Kaliumpermanganat-Lösung entstehen Oxalsäure, Benzoesäure, Veratrumsäure, N-Benzyl-metahemipinimid (Syst.

No. 3241), Papaveraldin (Syst. No. 3241) und als Hauptprodukt 2-Benzyl-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1) (Syst. No. 3240) (Go., *M.* 9, 330; vgl. Go., *M.* 9, 780; CL., KA., *J. pr.* [2] 56, 327; DE., DUNANT, A. 358, 322). Aus der wäßr. Lösung des Chlorids fällt Natronlauge N-Benzyl-isopapaverin; beim Leiten von Luft durch die natronalkalische Lösung des Chlorids erhält man infolge Oxydation des zunächst entstandenen N-Benzyl-isopapaverins 2-Benzyl-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1), Vanillinmethyläther und Veratrumsäure (DE., KL., B. 37, 529; DE., DU., A. 358, 321; vgl. ST., *M.* 9, 756; CL., KA., *J. pr.* [2] 56, 327). — Chlorid $C_{27}H_{29}O_4N \cdot Cl$. Wasserhaltige (vgl. CL., HÜETLIN, B. 18, 1579; Go., *M.* 9, 697) Krystalle (aus Wasser). Triklin pinakoidal (BECKENKAMP, Z. Kr. 12, 162; J. 1886, 1718; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 952). — Dichromat $[C_{27}H_{29}O_4N]_2Cr_2O_7$. Mikroskopische Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; sehr schwer löslich in Wasser auch bei Siedehitze (CL., KA., *J. pr.* [2] 56, 337). — $2C_{27}H_{29}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystallpulver. Kaum löslich in Wasser (CL., H., B. 18, 1579). — Pikrat $C_{27}H_{29}O_4N \cdot O \cdot C_6H_5O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192°; schwer löslich in Alkohol (DE., KL., B. 37, 529).

N-[2-Nitro-benzyl]-papaveriniumhydroxyd $C_{27}H_{29}O_7N_2 = (HO)(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)NC_8H_8(O \cdot CH_3)_2$. B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Papaverin mit 2-Nitro-benzylchlorid im Wasserbade (v. SEUTTER, *M.* 9, 857). — Chlorid $C_{27}H_{27}O_7N_2 \cdot Cl$. Hellgelbe, wasserhaltige Krystalle. Das wasserfreie Salz wird bei 105° weich, bei ca. 114° durchsichtig gelb, bei 125° wieder undurchsichtig und zersetzt sich bei 140–150°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Dichromat $(C_{27}H_{27}O_7N_2)_2Cr_2O_7$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther. Lichtempfindlich. — Nitrat $C_{27}H_{27}O_7N_2 \cdot O \cdot NO_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Löslich in heißem Alkohol und in viel heißem Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{27}H_{27}O_7N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelblicher, krystallinischer Niederschlag (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{27}H_{27}O_7N_2 \cdot O \cdot C_6H_5O_6N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

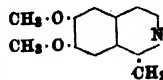
N-[4-Nitro-benzyl]-papaveriniumhydroxyd $C_{27}H_{29}O_7N_2 = (HO)(O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)NC_8H_8(O \cdot CH_3)_2$. B. Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Papaverin mit 4-Nitro-benzylchlorid auf 140° (DECKER, KLAUSER, B. 37, 3811). — Chlorid $C_{27}H_{27}O_7N_2 \cdot Cl$. Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 132° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. Wird durch Ammoniak und Alkalien zersetzt. — $C_{27}H_{27}O_7N_2 \cdot Cl + HgCl_2$. Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 188°. — Pikrat. F: 183–184°.

N-Phenacyl-papaveriniumhydroxyd $C_{28}H_{30}O_4N = (HO)(C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)NC_8H_8(O \cdot CH_3)_2$. B. Das Bromid entsteht beim Erhitzen von Papaverin mit Phenacylbromid auf 70–80° (v. SEUTTER, *M.* 9, 1035). — Zur Einw. von Natronlauge auf das Bromid vgl. v. S., *M.* 9, 1041; DECKER, DUNANT, A. 358, 322 Anm. — Chlorid $C_{28}H_{28}O_4N \cdot Cl + 6H_2O$. Gelbe Nadeln. Erweicht bei 105°, wird bei 114° durchsichtig, bei 125° wieder undurchsichtig (v. S.). — Bromid $C_{28}H_{28}O_4N \cdot Br + 2\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Pyramiden, die an der Luft rasch verwittern. Das wasserfreie Salz zersetzt sich bei 190–194°; unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser und Alkohol; löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff (v. S.). — Dichromat $[C_{28}H_{28}O_4N]_2Cr_2O_7$ (bei 100°). Gelbe Spieße (aus Wasser) (v. S.). — Nitrat $C_{28}H_{28}O_4N \cdot O \cdot NO_2 + 2H_2O$. Gelbe Spieße. Zersetzt sich bei 173°; unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol (v. S.). — $2C_{28}H_{28}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser (v. S.). — Pikrat $C_{28}H_{28}O_4N \cdot O \cdot C_6H_5O_6N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (Zers.); fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol (v. S.).

N-Cyanmethyl-papaveriniumhydroxyd $C_{28}H_{30}O_4N_2 = (HO)(NC \cdot CH_2)NC_8H_8(O \cdot CH_3)_2$. — Bromid $C_{28}H_{28}O_4N_2 \cdot Br$. B. Aus Papaverin und Bromacetonitril bei 100° (v. BRAUN, B. 41, 2122). F: 204°; schwer löslich in Alkohol (v. B.). Physiologische Wirkung: HEINZ, B. 41, 2122.

N,N'-o-Xylylen-bis-papaveriniumhydroxyd $C_{48}H_{50}O_{10}N_2 = C_6H_4[CH_2 \cdot N(OH)C_8H_8(O \cdot CH_3)_2]_2$. — Bromid $C_{48}H_{48}O_{10}N_2 \cdot Br_2$. B. Beim Erwärmen von Papaverin mit o-Xylylenbromid in alkoh. Lösung (SCHOLTZ, Ar. 287, 207). Gelbstichige Nadeln. F: 207–208°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol.

6.7-Dimethoxy-1-[6-brom-3.4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, Brompapaverin $C_{30}H_{30}O_4NBr$, s. nebensiehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, B. 38, 3810. — B. Bei der Einw. von Bromwasser auf

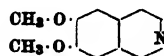


salzsaures (ANDERSON, A. 94, 238; DECKER, GIRARD, B. 37, 3812) oder bromwasserstoffsäures (GOLDSCHMIDT, M. 6, 673) Papaverin. — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin (FOUILLON, M. 6, 673). F: 144—145° (Go.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther (A.). — $C_{20}H_{20}O_4NBr + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 197°; leicht löslich in Wasser (D., Gl.). — $C_{20}H_{20}O_4NBr + HBr$. Krystallpulver (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser (A.). — Pikrat $C_{20}H_{20}O_4NBr + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (Zers.); 100 Tle. siedender Alkohol lösen 1,25 Tle. Salz (D., Gr.).

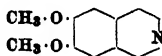
Brompapaverin - hydroxymethylat, N - Methyl - brompapaveriniumhydroxyd $C_{21}H_{23}O_5NBr = (HO)(CH_3)NC_{10}H_9Br(O \cdot CH_3)_4$. — Jodid $C_{21}H_{23}O_5NBr \cdot I$. B. Beim Erhitzen von Brompapaverin mit Methyljodid in Benzol auf 100° (DECKER, GIRARD, B. 37, 3813). Honiggelbe Würfel. Zersetzt sich bei ca. 225°.

Brompapaverin - hydroxybensylat, N - Bensyl - brompapaveriniumhydroxyd $C_{27}H_{29}O_5NBr = (HO)(C_6H_5 \cdot CH_2)NC_{10}H_9Br(O \cdot CH_2)_4$. — Chlorid $C_{27}H_{29}O_5NBr \cdot Cl$. B. Beim Erhitzen von Papaverin mit Benzylchlorid auf 120—130° (DECKER, GIRARD, B. 37, 3814). Bernstein gelbes Harz. Liefert mit Natronlauge N-Benzyl-bromisopapaverin.

6.7-Dimethoxy-1-[6-nitroso-3,4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, Nitrosopapaverin $C_{26}H_{28}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten nitroser Gase (aus Salpetersäure + As_2O_3) in eine siedende Lösung von salzsaurem Papaverin in Chloroform (PICTET, KRAMERS, Arch. Sci. phys. nat. Genève [4] 15, 123; C. 1903 I, 844). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Färbt sich am Licht langsam grün. F: 181,5°. Unlöslich in Alkalien. Gibt nicht die LIEBERMANNsche Reaktion. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). F: 181° (Zers.). — $C_{26}H_{28}O_6N_2 + HNO_3$. Strohgelbe Prismen (aus siedendem Wasser). F: 179° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser. — Nitrat. Blättchen. F: 183° (Gasentwicklung). — $2C_{26}H_{28}O_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Flocken. Beginnt bei 226° sich zu schwärzen, schmilzt bei 235° unter Zersetzung. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 120°.

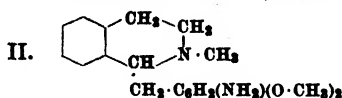
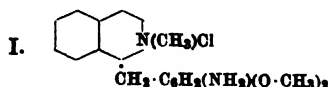


6.7-Dimethoxy-1-[6-nitro-3,4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, Nitropapaverin $C_{26}H_{28}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PSCHOOR, B. 37, 1927. — B. Bei der Einw. von Salpetersäure auf Papaverin (ANDERSON, A. 94, 237; HESSE, A. Spl. 8, 292). Man trägt 50 g Papaverin in 375 cm³ konz. Salpetersäure bei —5° bis 0° ein, gießt in Eiswasser und behandelt das ausgeschiedene Nitrat mit Ammoniak (PSCHOOR, STÄHLIN, SILBERBACH, B. 37, 1930). — Nadeln (aus Chloroform + Äther oder aus Essigester). Färbt sich am Licht rasch gelb (H.; P., St., Sr.). F: 186—187° (korr.) (P., St., Sr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, siedendem Benzol und Essigsäure, sehr leicht in Chloroform; löslich bei 12° in 3100 Tln. Äther (H.). Löslich in 100—110 Tln. siedendem Alkohol, 3 Tln. Chloroform, 40 Tln. Essigester, 10 Tln. Xylol (P., St., Sr.). Löslich in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur mit gelber, bei 150° mit schmutzig dunkelbrauner Farbe (H.). — Wird durch Natriumdichromat in siedendem Eisessig zu Nitropapaveraldin (Syst. No. 3241) oxydiert (P., St., Sr.). Bei der Reduktion mit Zinnchlorür in konz. Salzsäure + Alkohol entsteht Aminopapaverin (Syst. No. 3426) (P., St., Sr.). — $C_{26}H_{28}O_6N_2 + HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Blaßgelbe Prismen. Löslich bei 16° in 288 Tln. Wasser, löslich in siedendem Wasser und in Alkohol (H.). — $C_{26}H_{28}O_6N_2 + HI$. Gelbe Prismen oder Blättchen. Etwas löslich in siedendem Wasser, kaum in kaltem Wasser (H.). — $2C_{26}H_{28}O_6N_2 + H_2SO_4 + 8H_2O$. Blaßgelbe Prismen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser (H.). — $2C_{26}H_{28}O_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (H.). — Oxalat $C_{26}H_{28}O_6N_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (H.).



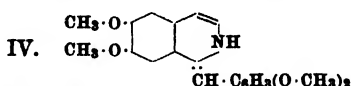
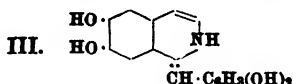
Nitropapaverin - hydroxymethylat, N - Methyl - nitropapaveriniumhydroxyd $C_{27}H_{29}O_6N_2 = (HO)(CH_3)NC_{10}H_9(NO_2)(O \cdot CH_3)_4$. B. Das Bromid entsteht beim Erhitzen einer Lösung von Nitropapaverin in Chloroform mit alkoh. Methylbromid-Lösung (PSCHOOR, STÄHLIN, SILBERBACH, B. 37, 1931). Das Jodid entsteht beim Erhitzen der Chloroform-Lösung von Nitropapaverin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (P., St., Sr.). Das methylschwefelsäure Salz erhält man beim Aufbewahren einer Lösung von Nitropapaverin in Chloroform mit Dimethylsulfat (P., St., Sr.). N-Methyl-nitropapaveriniumsalze entstehen auch durch Behandeln von N-Methyl-papaveriniumsalzen mit Salpetersäure (D: 1,3) (DECKER, B. 38, 1279). — Das Jodid wird in wäsr. Lösung durch Kaliumpermanganat bei 100° zu 6-Nitro-veratrumssäure (Bd. X, S. 402) oxydiert (P., St., Sr.). Bei der Reduktion des Chlorids mit Zinn + konz. Salzsäure entstehen je nach der Menge der angewandten Salzsäure Amino-papaverin-chlormethylat (Syst. No. 3426) (Formel I auf S. 229) oder Methyl-aminotetrahydropapaverin

(Syst. No. 3426) (Formel II) (P., St., Sl.). Beim Kochen des Jodids mit sehr verd. Kalilauge erhält man Nitrohomoveratrol (Bd. VI, S. 881) und 2-Methyl-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1)



(Syst. No. 3240) (P., St., Sl.). — Chlorid $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{Cl}$. B. Beim Versetzen der heißen Lösung des methylschwefelsauren Salzes mit kaltgesättigter Kaliumchlorid-Lösung (P., St., Sl.). Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 212° (korr.). — Bromid $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{Br}$. Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). Färbt sich bei 210° dunkel, schmilzt bei 227° (korr.) unter Zersetzung (P., St., Sl.). — Jodid $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{I}$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 225° (korr.); zersetzt sich bei 235° (P., St., Sl.). — Methylschwefelsaures Salz $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$. Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 238° (korr.; Zers.) (P., St., Sl.).

2. 6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-benzal]-1.2-dihydro-isochinolin $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, Formel III.



6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzal]-1.2-dihydro-isochinolin, 6.7-Dimethoxy-1-veratral-1.2-dihydro-isochinolin, Isopapaverin $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$, Formel IV. Zur Bezeichnung: Isopapaverin vgl. DECKER, KLAUSER, B. 37, 522.

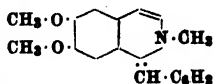
N-Methyl-isopapaverin $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$. B. Beim Versetzen einer 0,6%igen wäsr. Lösung von N-Methyl-papaveriniumjodid mit 30%iger Natronlauge (DECKER, KLAUSER, B. 37, 525; vgl. CLAUS, KASSNER, J. pr. [2] 56, 323). — Gelbe, zerfließliche Krystalle (aus absol. Alkohol). Monoklin prismatisch (JERSCHOFF, B. 37, 526; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 955). F: $129-131^\circ$; ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol; löst sich leicht in 96%igem Alkohol und den üblichen organischen Lösungsmitteln, scheidet sich jedoch aus diesen Lösungsmitteln nur als gelbes Öl ab (D., Kl.). — Löst sich in Wasser zu einer farblosen, alkalisch reagierenden Flüssigkeit, die N-Methyl-papaveriniumhydroxyd enthält; dunstet man die Lösung ein oder behandelt sie mit Natronlauge, so wird N-Methyl-isopapaverin zurückgebildet; bei der Einw. von Säuren entstehen Salze des N-Methyl-papaveriniumhydroxyds (D., Kl.; vgl. Cl., Ka.).

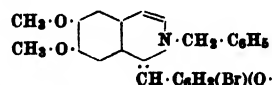
N-Äthyl-isopapaverin $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NC}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$. B. Bei der Einw. von Alkalilauge auf N-Äthyl-papaveriniumbromid (DECKER, KLAUSER, B. 37, 527; vgl. CLAUS, J. pr. [2] 47, 526; Cl., KASSNER, J. pr. [2] 56, 323). — Mikroskopische Prismen (aus Alkohol). Sehr luftempfindlich und unbeständig (D., Kl.). F: ca. 101° ; löslich in Benzol (D., Kl.) und Äther (Cl.). — Gibt beim Behandeln mit Wasser eine farblose Lösung von N-Äthyl-papaveriniumhydroxyd, aus der durch Einengen oder Alkali-Einwirkung N-Äthyl-isopapaverin zurückgebildet wird (D., Kl.; vgl. Cl.). Liefert bei der Einw. von Pikrinsäure das Pikrat des N-Äthyl-papaveriniumhydroxyds (D., Kl.).

N-Propyl-isopapaverin $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NC}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$. B. Bei der Einw. von Alkalilauge auf N-Propyl-papaveriniumbromid (CLAUS, KASSNER, J. pr. [2] 56, 329; vgl. DECKER, KLAUSER, B. 37, 522). — Gelbes Öl. Löslich in absol. Alkohol und in Äther mit gelber Farbe (Cl., Ka.). Löst sich in Wasser zu einer farblosen, alkalischen Flüssigkeit; schüttelt man die äther. Lösung des N-Propyl-isopapaverins mit wenig Wasser und versetzt sie dann mit viel überschüssigem Äther, so erhält man farblose, ätherunlösliche Krystalle [N-Propyl-papaveriniumhydroxyd oder das daraus durch Umlagerung entstandene Carbinol(?)], die sich in Wasser mit stark alkal. Reaktion lösen und durch Natronlauge in N-Propyl-isopapaverin zurückverwandelt werden (Cl., Ka.; vgl. DE., Kl., B. 37, 523; DE., DUMANT, A. 358, 322 Anm.). Versetzt man die alkoh. Lösung von N-Propyl-isopapaverin mit Wasser, bis die Lösung farblos geworden ist, und erwärmt dann bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion, so bildet sich 2-Propyl-6.7-dimethoxy-1-äthoxy-1-veratryl-1.2-dihydro-isochinolin (S. 232) (Cl., Ka.).

N-Benzyl-isopapaverin $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NC}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2$. B. Bei der Einw. von Natronlauge auf N-Benzyl-papaveriniumchlorid (DECKER, KLAUSER, B. 37, 528; vgl. CLAUS, KASSNER, J. pr. [2] 56, 323). — Goldgelbe Schüppchen (aus Alkohol). F: $139-140^\circ$ (D., Kl.). Mäßig löslich in Äther (Cl., Ka.). — Bei der Oxydation durch Luft in alkal. Lösung entstehen 2-Benzyl-6.7-dimethoxy-isochinolon-(1), Veratrumäure und Vanillin-methyläther (D., Kl.). Löst sich nur sehr langsam in Wasser unter Bildung einer farblosen, alkalischen

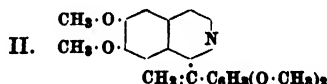
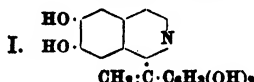
Lösung von N-Benzyl-papaveriniumhydroxyd, die mit Alkalien N-Benzyl-isopapaverin zurückbildet, mit Salzsäure N-Benzyl-papaveriniumchlorid liefert (CL., K.; vgl. D., KL.).

2-Methyl-6,7-dimethoxy-1-[6-brom-3,4-dimethoxy-benzal]-1,2-dihydro-isochinolin, N-Methyl-bromisopapaverin $C_{21}H_{21}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. 
B. Durch Einw. von Natronlauge auf eine konz. Lösung des methylschwefelsauren Salzes des N-Methyl-brompapaveriniumhydroxyds [dargestellt aus Brompapaverin und Dimethylsulfat bei 120°] (DECKER, GIRARD, B. 37, 3813). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 122°. — Wird durch Schütteln mit Sauerstoff nur langsam oxydiert. Entfärbt sofort Kaliumpermanganat bei 0°. Wird durch Wasser nur langsam in N-Methyl-brompapaveriniumhydroxyd umgewandelt.

2-Benzyl-6,7-dimethoxy-1-[6-brom-3,4-dimethoxy-benzal]-1,2-dihydro-isochinolin, N-Benzyl-bromisopapaverin $C_{27}H_{29}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. 
B. Durch Einw. von Natronlauge auf die warme wässrige Lösung von N-Benzyl-brompapaveriniumchlorid (DECKER, GIRARD, B. 37, 3814). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. Wird durch Kaliumpermanganat in verd. Lösung bei 0° zu 2-Benzyl-6,7-dimethoxy-isochinolin-(1) und 6-Brom-veratrumssäure (Bd. X, S. 400) oxydiert.

5. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_4N$.

α -[3,4-Dioxy-phenyl]- α -[6,7-dioxy-isochinoly-(1)]-äthylen, Methylen-papaverolin $C_{17}H_{15}O_4N$, Formel I.

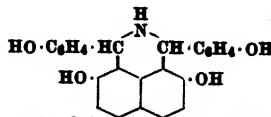


α -[3,4-Dimethoxy-phenyl]- α -[6,7-dimethoxy-isochinoly-(1)]-äthylen, Methylen-papaverin $C_{21}H_{21}O_4N$, Formel II. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, POLGAR, B. 59 [1926], 2787. — B. Durch 28-stdg. Erhitzen von 10 g Papaverin mit 40 cm³ konz. Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° (KÖNIGS, B. 33, 3612). — Nadeln (aus wenig Alkohol + Äther). F: 155—156° (K.). — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. F: 105°; zersetzt sich bei 130—140° (K.). — Hydrobromid. Gelbliche Nadeln. F: 110°; zersetzt sich bei 120° (K.). — $2C_{21}H_{21}O_4N + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120—130°). Hellgelbe Flocken. Sintert bei 150°; F: ca. 180° (Zers.) (K.). — Pikrat. Krystallinische Flocken (aus Alkohol). F: 115° (K.).

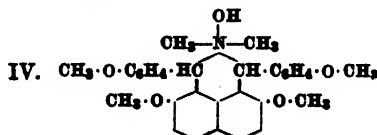
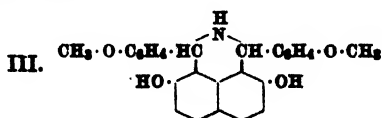
6. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_4N$.

Tetraoxy-Verbindungen $C_{24}H_{19}O_4N$.

1. 2,3'-Dioxy- α,α' -[2,7-dioxy-naphthyl-(1,8)]-dibenzylamin $C_{24}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von 2-Oxy-benzaldehyd auf 2,7-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 985) in Gegenwart von alkoh. Ammoniak (BESCHKE, A. 369, 165, 178). — Rhomboeder mit 3 C_6H_5O (aus Alkohol). Färbt sich bei 245° dunkel; F: 265—266°. — Hydrochlorid. Violette Nadeln. F: 314—315°. — $C_{24}H_{19}O_4N + HBr + H_2O$. Violette Nadeln. F: 307—308°.

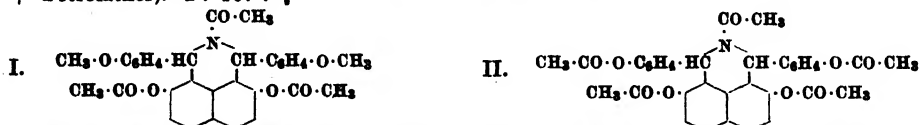


2,3'-Dimethoxy- α,α' -[2,7-dioxy-naphthyl-(1,8)]-dibenzylamin $C_{26}H_{21}O_4N$, Formel III. B. Aus 2,7-Dioxy-naphthalin und 2-Methoxy-benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Ammoniak (BESCHKE, A. 369, 165, 178). — Krystalle mit 1 C_6H_5O (aus Alkohol). F: 266—267°.



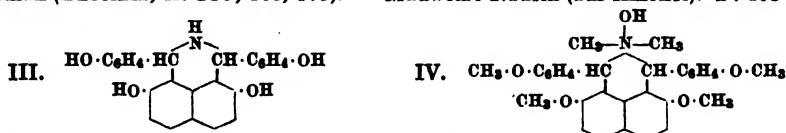
2.2'-Dimethoxy-N.N-dimethyl- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dimethoxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylammoniumhydroxyd $C_{26}H_{30}O_6N$, Formel IV auf S. 230. — Methylschwefelsaures Salz $C_{26}H_{30}O_6N \cdot O \cdot SO_3 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Schütteln der alkal. Lösung von 2.2'-Dioxy- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin oder von 2.2'-Dimethoxy- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin mit Dimethylsulfat (BESCHKE, A. 369, 179, 180). Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). F: 268—269°.

2.2'-Dimethoxy-N-acetyl- $\alpha\alpha'$ -[2.7-diacetoxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin $C_{26}H_{30}O_6N$, Formel I. B. Beim Kochen von 2.2'-Dimethoxy- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin mit Essigsäureanhydrid (BESCHKE, A. 369, 165, 178). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 167°.



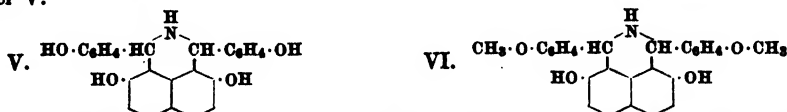
2.2'-Diacetoxy-N-acetyl- $\alpha\alpha'$ -[2.7-diacetoxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin $C_{26}H_{30}O_6N$, Formel II. B. Beim Kochen von 2.2'-Dioxy- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin mit Essigsäureanhydrid (BESCHKE, A. 369, 165, 178). — Krystalle (aus Alkohol). F: 219—220°.

2. 3.3'-Dioxy- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin $C_{24}H_{26}O_4N$, Formel III. B. Aus 2.7-Dioxy-naphthalin und 3-Oxy-benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Ammoniak (BESCHKE, A. 369, 165, 179). — Grauweisse Nadeln (aus Alkohol). F: 195—198°.



3.3'-Dimethoxy-N.N-dimethyl- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dimethoxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylammoniumhydroxyd $C_{26}H_{30}O_6N$, Formel IV. B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Einw. von Dimethylsulfat auf die alkal. Lösung von 3.3'-Dioxy- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin (BESCHKE, A. 369, 179, 180). — Das methylschwefelsaure Salz geht beim Erhitzen mit 40%iger Natronlauge in 1-Dimethylamino-3.8-dimethoxy-1.2-bis-[3-methoxy-phenyl]-acennaphthen (Bd. XIII, S. 845) über. — $C_{26}H_{30}O_6N \cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 120°.

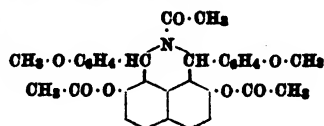
3. 4.4'-Dioxy- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin $C_{24}H_{26}O_4N$, Formel V.



4.4'-Dimethoxy- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin $C_{24}H_{26}O_4N$, Formel VI. B. Aus 2.7-Dioxy-naphthalin und Anisaldehyd in Gegenwart von alkoh. Ammoniak (BESCHKE, A. 369, 165, 177). — Grauweisse Nadeln (aus Alkohol). F: 206—207°. — $C_{24}H_{26}O_4N + HCl + H_2O(?)$. F: 268°. — $C_{24}H_{26}O_4N + HBr + H_2O$. Goldgelbe Prismen. F: 265°.

4.4'-Dimethoxy-N.N-dimethyl- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dimethoxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylammoniumhydroxyd $C_{26}H_{30}O_6N$, s. nebenstehende Formel. B. Das methylschwefelsaure Salz entsteht beim Behandeln der alkal. Lösung von 4.4'-Dimethoxy- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin mit Dimethylsulfat (BESCHKE, A. 369, 179). — Chlorid $C_{26}H_{30}O_6N \cdot Cl + 3H_2O$. Rhomboeder (aus verd. Salzsäure). F: 214—215°. — $C_{26}H_{30}O_6N \cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbes Pulver. Zersetzt sich bei 120—125°, ohne zu schmelzen. — Methylschwefelsaures Salz $C_{26}H_{30}O_6N \cdot O \cdot SO_3 \cdot O \cdot CH_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 232° (Zers.).

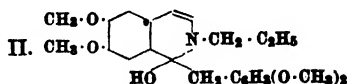
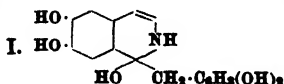
4.4'-Dimethoxy-N-acetyl- $\alpha\alpha'$ -[2.7-diacetoxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin $C_{26}H_{30}O_6N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 4.4'-Dimethoxy- $\alpha\alpha'$ -[2.7-dioxy-naphthylen-(1.8)]-dibenzylamin mit Essigsäureanhydrid (BESCHKE, A. 369, 165, 177). — Krystalle mit 1 C₂H₆O (aus Alkohol). F: 213—214°.



E. Pentaoxy-Verbindungen.

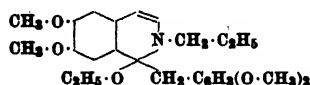
1. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_5N$.

1.6.7-Trioxo-1-[3.4-dioxy-benzyl]-1.2-dihydro-isochinolin $C_{16}H_{15}O_5N$, Formel I.



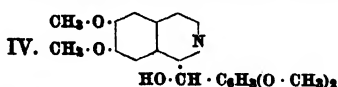
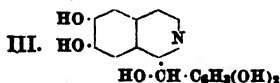
2-Propyl-1-oxy-6.7-dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2-dihydro-isochinolin, 2-Propyl-1-oxy-6.7-dimethoxy-1-veratryl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{26}H_{25}O_5N$, Formel II. Diese Formel kommt vielleicht der krystallinischen, ätherunlöslichen Verbindung zu, die sich aus der durch Einw. von Bleihydroxyd auf N-Propyl-papaveriniumsalze in Wasser erhaltenen Lösung ausscheidet oder durch Schütteln der äther. Lösung von N-Propyl-isopapaverin mit Wasser und Fällen der feuchten Lösung mit viel Äther gewonnen wird (vgl. S. 226 und S. 229).

2-Propyl-6.7-dimethoxy-1-äthoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-1.2-dihydro-isochinolin, 2-Propyl-6.7-dimethoxy-1-äthoxy-1-veratryl-1.2-dihydro-isochinolin $C_{28}H_{27}O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von N-Propyl-papaveriniumsulfat mit Bleihydroxyd in absol. Alkohol (CLAUS, KASSNER, *J. pr.* [2] 56, 341; vgl. DECKER, KLAUSER, *B.* 37, 522; DECKER, DUNANT, *A.* 353, 322 Anm. 2). Beim Erwärmen der alkoh. Lösung von N-Propyl-isopapaverin mit Wasser bis zum Verschwinden der alk. Reaktion (CL., KA., *J. pr.* [2] 56, 333). — Farblose Prismen. F: 137°; ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; wird durch Alkalien sofort in N-Propyl-isopapaverin und Alkohol gespalten (CL., KA.).



2. Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$.

1. 6.7-Dioxy-1-[3.4.α-trioxy-benzyl]-isochinolin $C_{17}H_{15}O_5N$, Formel III.



6.7-Dimethoxy-1-[α-oxy-3.4-dimethoxy-benzyl]-isochinolin, Papaverinol (Hydroxanthalin) $C_{20}H_{21}O_5N$, Formel IV. B. Durch Reduktion von Papaveraldin (Syst. No. 3214) mit Zink und verd. Schwefelsäure (T. SMITH, H. SMITH, *B.* 26 Ref., 593; vgl. DOBSON, PERKIN jun., *Soc.* 99 [1911], 135) oder mit Zinkstaub und Eisessig (STUCHLIK, *M.* 21, 814). — Prismen (aus verdunstendem Methanol). Monoklin prismatisch (PELIKAN, *M.* 21, 817; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 5, 955). F: 137° (GOLDSCHMIEDT, *M.* 21, 814; ST.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol, schwer in Wasser und Äther (ST.). — Wird in warmer alkoholisch-alkalischer Lösung durch Sauerstoff zu Papaveraldin oxydiert (ST.). — Die physiologische Wirkung ist der des Papaverins ähnlich (POHL, *M.* 21, 819). — Die intensiv rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure entfärbt sich beim Verdünnen (ST.). — $C_{20}H_{21}O_5N + HCl$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 200–202° (ST.). — $2C_{20}H_{21}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure); F: 168° (Zers.) (ST.). — Pikrat $C_{20}H_{21}O_5N + C_6H_3O_7N_3$. Grünlich gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 168–171° unter Zersetzung (ST.).

O-Benzoyl-papaverinol $C_{27}H_{25}O_5N = NC_6H_5(O \cdot CO \cdot C_6H_5)(O \cdot CH_2)_4$. B. Aus Papaverinol beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Kalilauge (STUCHLIK, *M.* 21, 822). — Amorph. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Eisessig. — Pikrat $C_{27}H_{25}O_5N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (Zers.).

O-[4-Brom-benzoyl]-papaverinol $C_{27}H_{23}O_5NBr = NC_6H_4(O \cdot CO \cdot C_6H_4Br)(O \cdot CH_2)_4$. B. Aus Papaverinol beim Schütteln mit 4-Brom-benzoylchlorid und Kalilauge (STUCHLIK, *M.* 21, 823). — Krystalle. F: 194°.

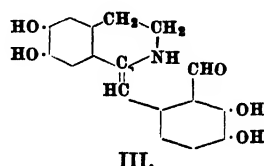
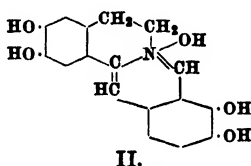
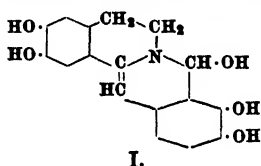
O-Anilinoformyl-papaverinol $C_{27}H_{30}O_6N_2 = NC_6H_5(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5)(O \cdot CH_2)_4 \cdot B$. Durch Erhitzen von Papaverinol mit Phenylisocyanat (STUCHLIK, *M.* 21, 823). — Prismen (aus Alkohol). F: 180° (Zers.).

Papaverinol-hydroxymethylat $C_{21}H_{26}O_5N = (HO)(CH_2)NC_6H_5(OH)(O \cdot CH_2)_4 \cdot$ — Jodid $C_{21}H_{26}O_5N \cdot I$. B. Durch $\frac{1}{2}$ -stgd. Erhitzen von Papaverinol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (STUCHLIK, *M.* 21, 824). Nadeln (aus Methanol oder Alkohol-Äther). Schmilzt unscharf bei 188°, rasch erhitzt gegen 200° unter Zersetzung.

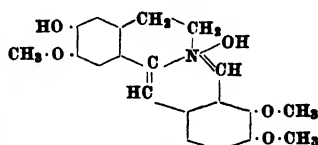
Papaverinol-hydroxyäthylat $C_{23}H_{28}O_5N = (HO)(C_2H_5)NC_6H_5(OH)(O \cdot CH_2)_4 \cdot$ — Bromid $C_{23}H_{28}O_5N \cdot Br$. B. Durch mehrstündiges Erhitzen von Papaverinol mit Äthylbromid im Rohr auf 100° (STUCHLIK, *M.* 21, 826). Prismen (aus Alkohol-Äther). Schmilzt unscharf bei 167°, rasch erhitzt gegen 185° unter Zersetzung.

Papaverinol-hydroxybensylat $C_{27}H_{30}O_5N = (HO)(C_6H_5 \cdot CH_2)NC_6H_5(OH)(O \cdot CH_2)_4 \cdot$ — Chlorid $C_{27}H_{30}O_5N \cdot Cl$. B. Durch 2-tägiges Erhitzen von Papaverinol mit Benzylchlorid auf dem Wasserbad (STUCHLIK, *M.* 21, 827). Nadeln (aus Alkohol-Äther). Schmilzt bei 170–178°, zersetzt sich bei 180°.

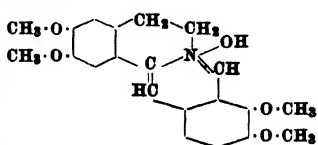
2. 2.3.9.11.12-Pentaoxy-16.17-didehydro-berbin¹⁾ bzw. 2.3.11.12-Tetraoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd¹⁾ bzw. 6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{27}H_{30}O_6N$, Formel I bzw. II bzw. III.



3-Oxy-2.11.12-trimethoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd $C_{30}H_{34}O_8N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen (vgl. oben), Jatrorrhizin. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. FEIST, SANDSTEDE, *Ar.* 256 [1918], 10; SPÄTH, BÖHM, *B.* 55 [1922], 2985, 2988; SP., DUSCHINSKY, *B.* 58 [1925], 1941; SP., QUIETENSKY, *B.* 58, 2270; SP., MOSETTIG, *B.* 60 [1927], 383. — V. In der Wurzel von *Jatrorrhiza palmata* (Radix Colombo) (GÜNZEL, *Ar.* 244, 258; FEIST, *C.* 1907 II, 1424; *Ar.* 245, 598; vgl. GADAMER, *Ar.* 240, 452). — Darst. Man befreit den Alkohol-Extrakt der Colombo-Wurzel durch Ausäthern der wäBr. Lösung von der Hauptmenge des Palmatins, fällt die filtrierte Lösung mit Kaliumjodid und kocht den getrockneten Niederschlag wiederholt mit Alkohol aus; das Jodid des Jatrorrhizins verbleibt in den leichter löslichen Anteilen (Gü.; F., *Ar.* 245, 598, 621). — Durch Reduktion des Nitrats mit Zink und Schwefelsäure entsteht Tetrahydrojatrorrhizin (S. 216) (F., *Ar.* 245, 623). — Chlorid $C_{30}H_{34}O_8N \cdot Cl$. Hellgelbe Nadeln mit $\frac{1}{2}$ H₂O (aus Wasser), kupferbraune, wasserhaltige Nadeln (aus Alkohol). F: 206° (Zers.) (F., *Ar.* 245, 622). — Jodid $C_{30}H_{34}O_8N \cdot I$. Rotgelbe Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). F: 208–210° (Zers.) (F., *Ar.* 245, 621), 210° (Gü.). — Nitrat. Goldgelbe Nadeln. F: 225° (Zers.) (F., *Ar.* 245, 623).



2.3.11.12-Tetramethoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd $C_{31}H_{36}O_8N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen (vgl. oben), Palmatin. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. FEIST, SANDSTEDE, *Ar.* 256 [1918], 2, 5; SPÄTH, LANG, *B.* 54 [1921], 3064, 3068; SP., BÖHM, *B.* 55 [1922], 2988; SP., QUIETENSKY, *B.* 58 [1925], 2268. — V. In der Wurzel von *Jatrorrhiza palmata* (Radix Colombo) (F., *C.* 1907 II, 1424; *Ar.* 245, 595). — Darst. s. oben bei Jatrorrhizin. — Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf das Sulfat in Kaliumcarbonat-Lösung entsteht Corydaldin (Syst. No. 3240) (F., *Ar.* 245, 613; vgl. F., DACH, *Ar.* 263 [1925], 303). Durch Reduktion des Nitrats mit Zink und Schwefelsäure entsteht Tetrahydropalmatin

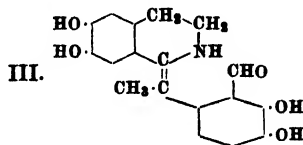
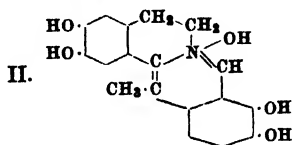
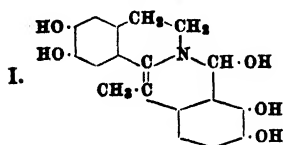


¹⁾ Zu diesem Namen vgl. Bd. XX, S. 480.

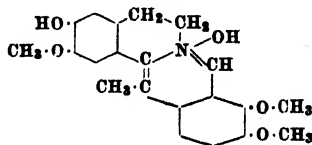
(S. 216) (F., *Ar.* 245, 627). — Jodid $C_{21}H_{22}O_5N \cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 238—240° (Zers.) (F., *Ar.* 245, 626). — Nitrat $C_{21}H_{22}O_5N \cdot O \cdot NO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Citronengelbe Nadeln. F: 238—240° (Zers.) (F., *Ar.* 245, 626).

Columbamin¹⁾. Das von GÜNZEL (*Ar.* 244, 259) und FEIST (*C.* 1907 II, 1424; *Ar.* 245, 599) beschriebene Produkt erwies sich als unreines Palmatin (FEIST, Dschu, *Ar.* 263 [1925], 301; vgl. SPÄTH, DUSCHINSKY, *B.* 58 [1925], 1940; SP., BÜRGER, *B.* 59 [1926], 1486).

3. 2.3.9.11.12-Pentaoxy-16-methyl-16.17-didehydro-berbin²⁾ bzw. 2.3.11.12-Tetraoxy-16-methyl-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd²⁾ bzw. 6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy- α -methyl-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{21}H_{17}O_5N$, Formel I bzw. II bzw. III.



3-Oxy-2.11.12-trimethoxy-16-methyl-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd $C_{21}H_{22}O_5N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen (vgl. oben), Dehydrocorybulbin. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, MOSERTIG, TRÖTHANDL, *B.* 56 [1923], 876; SP., DOBROWSKY, *B.* 58 [1925], 1274; SP., HOLTER, *B.* 59 [1926], 2800. — *B.* Das Jodid wird erhalten, wenn man akt. Corybulbin mit Jod in Alkohol erhitzt und das entstandene Perjodid mit schwefliger Säure behandelt (GADAMER, BRUNS, *Ar.* 239, 41; vgl. ZIEGENBEIN, *Ar.* 234, 534). — Bei der Reduktion der Salze mit Zink und Schwefelsäure entsteht inakt. Corybulbin (G., BR.). — Chlorid $C_{21}H_{22}O_5N \cdot Cl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 225—227°; leichter löslich als das Jodid (BR., *Ar.* 241, 637). — Jodid $C_{21}H_{22}O_5N \cdot I$. Gelbe Krystalle mit $1H_2O$ (aus Alkohol) (G., BR.). F: 210° bis 211° (BR.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol (G., BR.). — $C_{21}H_{22}O_5N \cdot Cl + AuCl_3$. Dunkelbraunrote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 194—195°; sehr schwer löslich in Alkohol (G., BR.). — $2C_{21}H_{22}O_5N \cdot Cl + PtCl_4$. Hellbraune Nadeln (aus verd. salzsäurehaltigem Alkohol). F: 236°; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem verdünntem Alkohol (BR.).



Anhydroverbindung $C_{21}H_{21}O_4N$. *B.* Durch Einw. von Natronlauge auf das Jodid (BR., *Ar.* 241, 639). — Dunkelrotviolette Nadeln mit $5H_2O$ (aus Wasser). Gibt über Schwefelsäure $4H_2O$, das letzte Mol H_2O im Vakuum bei 95° ab. F: 175—178°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol mit tieferer Farbe. Die Lösungen scheiden bei Einw. von Jodwasserstoffsäure allmählich wieder das Jodid des Dehydrocorybulbins ab.

O-Benzoyl-dehydrocorybulbin $C_{28}H_{27}O_6N = NC_{17}H_{19}O(CH_2)_3(O \cdot CH_2)_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem Chlorid des Dehydrocorybulbins beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BRUNS, *Ar.* 241, 643). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174°. Sehr leicht löslich in Alkohol mit grüner Fluoreszenz. — Chlorid $C_{28}H_{27}O_6N \cdot Cl$. Gelbe Nadeln mit $2H_2O$ (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 190°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Wasser. — Nitrat. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230—231°.

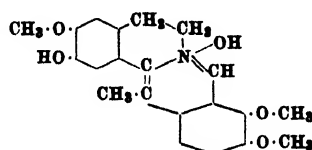
Verbindung $C_{27}H_{25}O_5NCl_2$. *B.* Aus O-Benzoyl-dehydrocorybulbin beim Schütteln mit Chloroform und Natronlauge (BRUNS, *Ar.* 241, 644). — Gelbliche Nadeln (durch Übersichten der Chloroform-Lösung mit Alkohol). F: 176° (Braunfärbung). Unlöslich in Alkohol.

¹⁾ Nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [i. I. 1910] wurde von SPÄTH, BÜRGER, *B.* 59 [1926], 1486 ein neues, aus der Colombowurzel isoliertes Alkaloid [2-Oxy-3.11.12-trimethoxy-8.9.16.17-tetradehydro-berbiniumhydroxyd] Columbamin genannt.

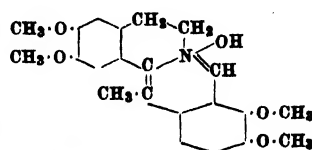
²⁾ Zu diesem Namen vgl. Bd. XX, S. 480.

Verbindung $C_{21}H_{31}O_6N$. B. Aus O-Benzoyl-dehydrocorybulbin beim Schütteln mit Aceton und Natronlauge (BRUNS, *Ar.* 241, 644). — Gelbbraunliche Nadeln (aus Aceton). F: 201—202°.

2-Oxy-3.11.12-trimethoxy-16-methyl-8.9.16.17-tetrahydro-berbiniumhydroxyd $C_{21}H_{31}O_6N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen (vgl. S. 234), **Dehydroisocorybulbin**. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, DOBROWSKY, *B.* 58 [1925], 1274; SPÄTH, HOLTER, *B.* 59 [1926], 2800. — B. Das Jodid wird erhalten, wenn man akt. Isocorybulbin mit Jod in Alkohol erhitzt und das entstandene Perjodid mit schwefliger Säure behandelt (BRUNS, *Ar.* 241, 651). — Das Jodid liefert bei der Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure inaktives Isocorybulbin. — Jodid $C_{21}H_{31}O_6N \cdot I$. Bräunlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol), die bei 260° noch nicht schmelzen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Nitrat. Bräunlichgelbe Nadeln, die bei 260° noch nicht schmelzen.



2.3.11.12-Tetramethoxy-16-methyl-8.9.16.17-tetrahydro-berbiniumhydroxyd $C_{23}H_{33}O_6N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen (vgl. S. 234), **Dehydrocorydalin**. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, LANG, *B.* 54 [1921], 3077; GADAMER, v. BRUCHHAUSEN, *Ar.* 259 [1921], 245; v. BR., *Ar.* 261 [1923], 30; v. BR., STIFFLER, *Ar.* 265 [1927], 152, 156. — V. In den Wurzelknollen von *Corydalis ambigua* (MAKOSHI, *Ar.* 246, 387) und von *Corydalis tuberosa* DC. (*Corydalis cava*) (E. SCHMIDT, *Ar.* 248, 580). — B. Aus d-Corydalin durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure oder mit Silberoxyd in wäBr. Suspension (DOBBIE, MARSDEN, *Soc.* 71, 657) oder durch Erhitzen mit Jod und Alkohol unter Druck und Reduktion des entstandenen Perjodids mit Thiosulfat (ZIEGENBEIN, *Ar.* 234, 505), besser mit schwefliger Säure (GADAMER, *Ar.* 240, 36 Anm. 1). Zur Darstellung der freien Base behandelt man das Sulfat mit konz. Kalilauge, äthert aus, konzentriert die äther. Lösung unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd und kühlt ab (HAARS, *Ar.* 243, 170). — Gelblich, kristallinisch. F: 112—113° (H.). Absorptionsspektrum des Nitrats in wäBr. Lösung: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 83, 619. — Die Base liefert mit Hydroxylamin ein Oxim (Syst. No. 3241), mit 4-Amino-dimethylanilin ein 4-Dimethylamino-anil (Syst. No. 3241) (H.). Beim Erwärmen der Salze mit Zink und verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht dl-Corydalin (MARTINDALE, *Ar.* 236, 222; G., WAGNER, *Ar.* 240, 36), während man bei längerem Stehenlassen des Chlorids in kalter alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Schwefelsäure ein Gemisch von dl-Corydalin und dl-Mesocorydalin erhält (G., KLEE, *Ar.* 254 [1916], 300; vgl. G., Z., *Ar.* 240, 48). Erwärmen des Jodids mit Natronlauge und Chloroform oder Aceton führt zur Bildung beständiger Additionsverbindungen (Z.). — Chlorid $C_{23}H_{33}O_6N \cdot Cl$. Dunkelgelbe Säulen mit 5H₂O (aus Aceton), von denen im Vakuum 4 abgegeben werden (MAK.; vgl. Z., MART., *Ar.* 236, 239). F: 129° (Z.). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (Z.). — Bromid $C_{23}H_{33}O_6N \cdot Br + 4H_2O$. Gelbbraune, am Licht gelbgrün werdende Nadeln (aus Wasser). F: ca. 126°; in Wasser schwerer löslich als das Chlorid (Z.). — Perbromid $C_{23}H_{33}O_6N \cdot Br + 2Br$. B. Aus Corydalin und Brom in Alkohol (MART.). Gelbe Kristallmasse. Gibt beim Aufbewahren Brom ab (MART.). — Jodid $C_{23}H_{33}O_6N \cdot I + 2H_2O$. Hellgelbe, lichtbeständige Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol (Z.); ziemlich leicht löslich in schwefelsäurehaltigem Wasser (MART.). — Persulfid $(C_{23}H_{33}O_6N)_2S_8$. B. Aus dem Jodid in siedendem verdünntem Alkohol mit gelbem Schwefelammonium (MART.). Braune Nadeln. Gibt mit verd. Salzsäure das Chlorid (MART.). — Saures Sulfat $C_{23}H_{33}O_6N \cdot O \cdot SO_3 \cdot OH + 3H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser) (Z.). — Nitrat $C_{23}H_{33}O_6N \cdot O \cdot NO_3 + 2H_2O$ (Z.) oder 4H₂O (MAK.). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 237° (Z.; D., MARS.). Leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in verd. Salpetersäure (D., MARS.). — $C_{23}H_{33}O_6N \cdot Cl + AuCl_3$. Rotbraune Nadeln (aus chlorwasserstoffhaltigem Alkohol). F: 219° (Z.). — $2C_{23}H_{33}O_6N \cdot Cl + PtCl_4 + 6H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus chlorwasserstoffhaltigem Alkohol) (Z.). Schmilzt wasserfrei bei 220° (D., MARS.).



Verbindung $C_{23}H_{33}O_6N \cdot Cl$. B. Man versetzt eine wäBr. Suspension von Dehydrocorydalin-jodid mit Chloroform, macht mit Natronlauge stark alkalisch und erwärmt auf dem Wasserbad (ZIEGENBEIN, *Ar.* 234, 515). — Fast farblose Tafeln (aus Chloroform durch Überschieben mit Alkohol). F: 162—163° (Z.). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, löslich in Benzol (DOBBIE, MARSDEN, *Soc.* 71, 659). Erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust (Z.).

III. Oxo-Verbindungen.

A. Monooxo-Verbindungen.

1. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}ON$.

1. 2-Oxo-pyrrolidin, Butyrolactam, Pyrrolidon-(2), α -Pyrrolidon, gewöhnlich schlechthin Pyrrolidon genannt $C_4H_7ON = \begin{matrix} H_2C & - & CH_2 \\ | & & | \\ H_2C & - & NH & - & CO \end{matrix}$. B. Beim

Erhitzen von γ -Amino-buttersäure über den Schmelzpunkt (GABRIEL, *B.* 23, 3338). Aus Succinimid bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in 50%iger Schwefelsäure und Destillation des Reaktionsprodukts (TAFEL, STERN, *B.* 33, 2226; T., EMMERT, *Ph. Ch.* 54, 433; vgl. SPÄTH, BREUSCH, *M.* 50 [1928], 356). — Krystalle (aus Petroläther). F: 24,6° (T., St.), 25–28° (G.). Kp: 245° (G.); Kp₇₄₅: 250,5° (korr.) (T., St.); Kp₃: 133° (E. FISCHER, *B.* 34, 444). Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig (T., St.). D₄: 1,120; D₂₀: 1,116; D₄: 1,110; D₂₀: 1,097 (T., St.). Die wäsr. Lösung reagiert gegenüber Lackmus neutral (T., St.). Schwer löslich in Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Essigester, Schwefelkohlenstoff (T., St.) und Wasser (G.; T., St.). Zieht an feuchter Luft Wasser an unter Bildung des Hydrats $C_4H_7ON + H_2O$ (s. u.) (G.; T., St.). — Die wäsr. Lösung entfärbt Permanganat erst beim Kochen (T., St.). Pyrrolidon gibt mit Brom unter Eiskühlung N-Brom- α -pyrrolidon (T., St.). Über die Einw. von Brom auf Pyrrolidon in Chloroform oder Benzol s. T., WASSMUTH, *B.* 40, 2835. Das Hydrochlorid liefert mit Phosphorpentachlorid bei 85° 2-Chlor- Δ^1 -pyrrolin (T., W.). Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf Pyrrolidon in 2n-Salzsäure bei 0° entsteht N-Nitroso- α -pyrrolidon (G., *B.* 38, 2412). Beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid auf 150° oder besser beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Xylol erhält man Thio- α -pyrrolidon (T., LAVACZECK, *B.* 38, 1592; 40, 2844). Beim Kochen mit Natrium in Benzol oder bei der Einw. von wäsriger oder alkoholischer Natronlauge entsteht das Natriumsalz (s. u.) (T., W.), beim Kochen mit Alkalien, Barythydrat oder konz. Salzsäure γ -Amino-buttersäure (T., St.). Bei Einw. von Methyljodid in Benzol bei 60–70° bzw. von Chloressigsäureäthylester in Benzol unter Eiskühlung auf Pyrrolidon-natrium erhält man N-Methyl- α -pyrrolidon bzw. α -Pyrrolidon-N-essigsäureäthylester (T., W.). — Physiologische Wirkung: SCHOTTEN, *B.* 23, 1772; vgl. JACOB, HAYASHI, SZUBINSKI, *Ar. Ph.* 50, 211. — Fällungsreaktionen: T., St., *B.* 33, 2228.

$C_4H_7ON + H_2O$. Tafeln (GABRIEL, *B.* 33, 3339). F: 29,3–30,6° (TAFEL, STERN, *B.* 33, 2228), 35° (G.). E: 29,7–29,9° (T., St.). — NaC_4H_6ON . Krystalle. F: ca. 165°, zersetzt sich bei höherem Erhitzen; leicht löslich in Alkohol und Methanol, unlöslich in Aceton, Essigester, Ligroin und Benzol (T., WASSMUTH, *B.* 40, 2833). — $Hg(C_4H_6ON)_2 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). Bräunt sich bei 180° und schmilzt bei ca. 218° (Zers.) (T., St., *B.* 33, 2228). Löst sich in 1,25 Tln. siedendem Alkohol oder 2 Tln. heißem Chloroform, leicht löslich in Wasser, schwer in Essigester und Aceton, sehr schwer in Benzol, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff; die wäsr. Lösung gibt mit Natronlauge keine Fällung, mit Kaliumjodid nach einiger Zeit Quecksilberjodid (T., St.). — Die Halogenwasserstoffsalze (T., W.) sind hygroscopisch und sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser; ihre wäsr. Lösungen reagieren stark sauer. — $2C_4H_7ON + HCl$. Spieße (aus Aceton oder Alkohol + Äther). F: 86° bis 88°; leicht löslich in Chloroform und warmem Aceton (T., W.). — $C_4H_7ON + HCl$. Krystalle (aus Aceton). F: 128–131°; ist in Chloroform und Aceton schwerer löslich als das vorangehende Salz (T., W.). — $2C_4H_7ON + HBr$. Krystalle (aus Chloroform oder Aceton). F: 135° bis 137° (T., W.). — $C_4H_7ON + HBr$. Krystalle. Schmilzt zwischen 108° und 121°; gibt leicht HBr ab (T., W.). — $2C_4H_7ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 82° (G.; G., MAASS, *B.* 32, 1271). — Phosphorwolframat. Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung; leicht löslich in Ammoniak (T., St.).

N-Methyl- α -pyrrolidon $C_5H_9ON = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CO \end{array}$. *B.* Aus dem Natriumsalz des Pyrrolidons und Methyljodid in Benzol bei 60—70° (TAFEL, WASSMUTH, *B.* 40, 2839). Beim Erwärmen von γ -Chlor-buttersäure-Äthylester mit Methylamin und Benzol im Rohr im Wasserbad und nachfolgenden Erhitzen des rohen γ -Methylamino-buttersäure-Äthylesters unter vermindertem Druck auf dem Wasserbad (GANSSE, *H.* 61, 58). — Flüssigkeit. Kp_{760} : 197—202° (T., W.); Kp : 202°; Kp_b : 76° (G.). Mit Wasserdampf schwer flüchtig (T., W.). D_{20}^{25} : 1,028 (G.). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln (T., W.). — Beim Kochen mit Barytlauge entsteht γ -Methylamino-buttersäure (T., W.). — $2C_5H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser). *F.*: unterhalb 100° (Zers.); das wasserfreie Salz erweicht bei 110° (G.).

N-Äthyl- α -pyrrolidon $C_6H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von N-Acetyl- α -pyrrolidon in schwefelsaurer Lösung unterhalb 45° (TAFEL, STERN, *B.* 33, 2235). — Öl. Kp_{760} : 218°.

N-Isopropyl- α -pyrrolidon $C_7H_{13}ON = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot N[CH(CH_3)_2] \cdot CO \end{array}$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von N-Isopropyl-succinimid in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode bei 22—28° (TAFEL, STERN, *B.* 33, 2233). — Öl von pfefferminzartigem Geruch. Kp_{760} : 221—222° (korr.). Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Ist mit Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin in allen Verhältnissen mischbar. — Phosphorwolframat. Mikroskopische Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Ammoniak.

N-Phenyl- α -pyrrolidon $C_{10}H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -pyrrolon-(2) (*S.* 255) mit Natriumamalgam in Äther-Eisessig unter Kühlung (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* 295, 39). Aus Succinanil (Syst. No. 3201) bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung bei 50° (BAILLIE, TAFEL, *B.* 33, 74). — Nadeln (aus Petroläther), Blättchen (aus Wasser). *F.*: 68—69° (A., BEA.). $Kp_{ca. 11}$: 180° bis 182° (A., BEA.).

N-p-Tolyl- α -pyrrolidon $C_{11}H_{13}ON = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von N-p-Tolyl-succinimid (Syst. No. 3201) in konz. Schwefelsäure bei 40—50° (TAFEL, STERN, *B.* 33, 2235). Aus 1-p-Tolyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -pyrrolon-(2) mit Natriumamalgam in Äther-Eisessig unter Kühlung (ANSCHÜTZ, GUENTHER, *A.* 295, 54). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin), Prismen (aus Alkohol). *F.*: 82° (A., G.), 88,5° (T., St.). Kp_b : 189° (A., G.). Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Essigester, Aceton, Schwefelkohlenstoff, in heißem Alkohol und siedendem Ligroin; leicht löslich in 50%iger Schwefelsäure und konz. Salzsäure, unlöslich in Alkali und Ammoniak (T., St.).

N-Acetyl- α -pyrrolidon $C_6H_9O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Kochen von Pyrrolidon mit Essigsäureanhydrid (TAFEL, STERN, *B.* 33, 2230). — Flüssigkeit. Kp_{760} : 231° (korr.). — Bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung entsteht N-Äthyl- α -pyrrolidon.

α -Pyrrolidon-N-essigsäure $C_6H_9O_4N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO \end{array}$. *B.* Der Äthylester entsteht aus dem Natriumsalz des Pyrrolidons und Chloressigsäureäthylester in Benzol unter Eiskühlung (TAFEL, WASSMUTH, *B.* 40, 2840). — Nadeln (aus Alkohol + Äther oder aus Benzol). *F.*: 143°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Wasser und heißem Benzol. — Kaliumsalz. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F.*: 209—213°.

Äthylester $C_8H_{13}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. *B.* s. bei der Säure. — Flüssigkeit. Kp : 280—283° (TAFEL, WASSMUTH, *B.* 40, 2840).

N-Brom- α -pyrrolidon $C_5H_9ONBr = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot NBr \cdot CO \end{array}$. *B.* Man gibt zu Pyrrolidon unter Eiskühlung allmählich die doppelte Menge Brom und löst das Reaktionsprodukt in 40%iger Kalilauge (TAFEL, STERN, *B.* 33, 2229; T., WASSMUTH, *B.* 40, 2837). — Platten (aus Benzol). *F.*: 95° (Zers.) (T., St.). Löst sich in ca. 7 Tln. heißem Benzol; leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Äther (T., St.). — Färbt sich am Licht gelb (T., St.). Zersetzt sich in Äther. Lösung unter Bildung von Pyrrolidon-hydrobromid (T., W.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Bromdämpfen und Geruch nach unter-

bromiger Säure (T., St.). Reagiert explosionsartig beim Übergießen mit alkoh. Natronlauge (T., St.). Scheidet bei der Einw. von neutraler Kaliumjodid-Lösung oder von Jodwasserstoff Jod, bei Einw. von 1 Mol Bromwasserstoff Brom ab (T., W.).

N-Nitroso- α -pyrrolidon $C_4H_5O_2N_2 = \begin{array}{c} H_3C-CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot N(NO) \cdot CO \end{array}$. B. Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf Pyrrolidon in 2n-Salzsäure bei 0° (GABRIEL, B. 38, 2412). — Nicht rein erhalten. Gelbe Flüssigkeit. Erstarrt bei -100° anscheinend krystallinisch. Im Vakuum unzersetzt destillierbar. Löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge.

Thio- α -pyrrolidon bzw. **2-Mercapto- Δ^1 -pyrrolin** $C_4H_7NS = \begin{array}{c} H_3C-CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CS \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} H_3C-CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot N : C : SH \end{array}$. B. Aus Pyrrolidon beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid auf 150° (TAFEL, LAVAZZEC, B. 38, 1592) oder beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Xylol bis zum beginnenden Sieden (T., L., B. 40, 2844). — Farblose Nadeln (aus Xylol). F: 116°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigester und Eisessig, leicht in Alkohol, heißem Wasser und Xylol, schwer in Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin; 1 Tl. löst sich bei 23° in ca. 21 Tln. Benzol (T., L., B. 40, 2844). — Bei längerem Erwärmen der wäßr. Lösung scheidet sich Schwefel ab; beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die Benzol-Lösung entsteht ein Hydrochlorid, das sich im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt (T., L., B. 40, 2842). Bei der Einw. von Natrium oder besser Kalium auf die Benzol-Lösung erhält man mikrokristallinische Pulver, die beim Behandeln mit kaltem Wasser in Thio- α -pyrrolidon und Alkalihydroxyd zerfallen (T., L., B. 40, 2842).

Jodmethylat C_4H_9NIS s. 2-Methylmercapto- Δ^1 -pyrrolin-hydrojodid, S. 14.

2. Oxo-Verbindungen C_nH_nON .

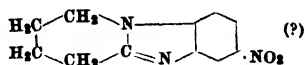
1. **2-Oxo-piperidin, δ -Valerolactam, Piperidon-(2), α -Piperidon**, gewöhnlich schlechthin **Piperidon** genannt, „Cyclopentanonisoxim“ $C_5H_9ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Aus δ -Amino-n-valeriansäure beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (SCHOTTEN, B. 21, 2240) oder bei der Einw. von methylalkoholischer Salzsäure und Behandlung des Reaktionsprodukts in wäßr. Lösung mit Silberoxyd (E. FISCHER, ZEMPLEN, B. 42, 4886). Neben Benzoesäure bei der Destillation von δ -Benzamino-n-valeriansäure (SCH.). Beim Erwärmen von Cyclopentanoxim mit Schwefelsäure (WALLACH, A. 312, 179; 324, 285). — Hygroskopische Krystallmasse von schwach brennendem Geschmack. F: 39–40° (SCH.). Kp₁₄: 137°; Kp: 258° bis 262° (W., A. 312, 179), 253–255° (GABRIEL, B. 23, 1769), 256° (SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Wasser und verd. Säuren, unlöslich in konz. Alkalilauge (SCH.). — Bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol entsteht neben anderen Verbindungen Piperidin (W., A. 324, 286). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd Pyridin (W., A. 312, 182). Beim Kochen mit starken Säuren oder starken Laugen entsteht δ -Amino-n-valeriansäure (SCH.; W.; F., Z.). Gibt in wäßriger neutraler oder saurer Lösung mit Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismutjodid, Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure Fällungen (SCH.). — Giftige Wirkung: SCH.; JACOB, C. 1903 I, 1092; J., HAYASHI, SZUBINSKI, Ar. Ptk. 50, 212. — Hydrochlorid. Sehr leicht löslich in Wasser (W., A. 324, 286).

N-Acetyl- α -piperidon $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Kochen von Piperidon mit Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN, B. 21, 2242). — Flüssigkeit. Kp: 238°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

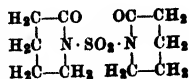
N-Benzoyl- α -piperidon $C_{12}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Kochen von δ -Benzamino-n-valeriansäure mit Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN, B. 21, 2239). — Blättchen (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in Soda und verd. Natronlauge, schwer löslich in Alkohol und Äther. — Wird durch Erwärmen mit Natronlauge in δ -Benzamino-n-valeriansäure umgewandelt.

N-[3-Nitro-benzoyl]- α -piperidon $C_{12}H_{11}O_4N_2 = \begin{array}{c} H_3C-CH_2-CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Kochen von δ -[3-Nitro-benzamino]-n-valeriansäure mit Essigsäureanhydrid (SCHOTTEN, B. 21, 2248). — Gelbliche Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 114°. — Geht durch Erhitzen mit verd. Natronlauge in δ -[3-Nitro-benzamino]-n-valeriansäure über.

N - [4 - Nitro - 2 - benzamino - phenyl] - α - piperidon (P) $C_{18}H_{17}O_4N_3 =$
 $H_2C - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$ (?) . B. Beim Behandeln von 5-Nitro-1,2-tetramethylen-
 $H_2C \cdot N[C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5] \cdot CO$
 benzimidazol(?) der nebenstehenden Formel (Syst. No.
 3493) mit Benzoylchlorid und Kalilauge (SPIEGEL, KAUF-
 MANN, B. 41, 683). — Nadeln (aus Benzol). F: 196°. Löslich
 in Alkalien und konz. Mineralsäuren, unlöslich in verd.
 Mineralsäuren und Essigsäure. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 120°
 bis 130° gespalten.

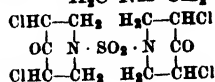


N,N'-Sulfuryl-di- α -piperidon $C_{10}H_{16}O_4N_2S$, s. nebenstehende
 Formel. B. Beim Kochen von Sulfuryl-bis-[δ -amino-n-valeriansäure]
 (Bd. IV, S. 419) mit Essigsäureanhydrid (TÖHL, FRAMM, B. 27, 2016).
 — Prismen (aus Äther). F: 141°. — Beim Kochen mit Natronlauge bildet
 sich Sulfuryl-bis-[δ -amino-n-valeriansäure] zurück.



2. **4-Oxo-piperidin, Piperidon-(4), γ -Piperidon** $C_5H_9ON =$
 $H_2C \cdot CO \cdot CH_2$
 $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$

N,N'-Sulfuryl-bis-[3,5-dichlor-piperidon-(4)] $C_{10}H_{12}Cl_4N_2S$,
 s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese
 Konstitution zukommt, vgl. Bd. XX, S. 83.



3. **5-Oxo-2-methyl-pyrrolidin, γ -Valerolactam, 2-Methyl-pyrrolidon-(5)**
 $C_5H_9ON =$
 $H_2C - CH_2$
 $OC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3$

B. Bei der Destillation von γ -Amino-n-valeriansäure (TAFEL,
 B. 19, 2416; 22, 1802). — Krystallmasse. F: 37° (T., B. 22, 1863). Kp_{743} : 248° (korr.); ist
 sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und warmem Ligroin und zerfließt
 rasch an der Luft (T., B. 19, 2416). — Bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amyl-
 alkohol entsteht 2-Methyl-pyrrolidin (T., B. 20, 250; T., NEUGEBAUER, B. 22, 1866; FENNER,
 T., B. 31, 907). Beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure unter Kühlung entsteht
 1-Nitroso-2-methyl-pyrrolidon-(5), beim Kochen mit Alkalilauge oder Barytlauge γ -Amino-
 n-valeriansäure (T., B. 22, 1861). — Zeigt nicht die gewöhnlichen Pyrrolreaktionen (T.,
 B. 22, 1863). — $C_5H_9ON + HCl$. Nadeln. F: 110° (T., B. 22, 1863). Leicht löslich in Wasser
 und Alkohol. — $4C_5H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Alkohol + Äther) (T., B. 22, 1863).

1,2-Dimethyl-pyrrolidon-(5) $C_6H_{11}ON =$
 $H_2C - CH_3$
 $OC \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_3$. B. Bei 12-stdg.
 Erhitzen von 2-Methyl-pyrrolidon-(5) mit der dreifachen Menge Methyljodid auf 150°
 (SENFTER, TAFEL, B. 27, 2314). — Flüssigkeit. Kp_{743} : 215—217° (korr.). Mischbar mit Wasser
 und Äther.

1-Phenyl-2-methyl-pyrrolidon-(5) $C_{11}H_{15}ON =$
 $H_2C - CH_3$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3$. B. Bei
 elektrolytischer Reduktion eines Gemisches von Lävulinsäure und Nitrobenzol in wäßrig-
 alkoholischer Schwefelsäure an einer Quecksilberkathode (EMMERT, B. 40, 913). Beim
 Erhitzen von γ -Brom-n-valeriansäure mit Anilin auf 210° (E.). — Krystalle. F: 52—54°.
 Kp_{743} : 320,5° (korr.). Kp_{15} : 178,5°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungs-
 mitteln außer Petroläther. Löst sich in ca. 40 Tln. Wasser von Zimmertemperatur mit saurer
 Reaktion. Leicht löslich in verd. Säuren, sehr schwer in Alkalien. — Gibt mit Kaliumwismut-
 jodid, Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure Niederschläge.

1-Acetyl-2-methyl-pyrrolidon-(5) $C_7H_{11}O_2N =$
 $H_2C - CH_3$
 $OC \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_3$. B. Beim
 Kochen von 2-Methyl-pyrrolidon-(5) mit Essigsäureanhydrid (SENFTER, TAFEL, B. 27, 2314).
 — Pfefferminzartig riechende, gelbliche Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -17°. Kp : 224°
 bis 226°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol in allen
 Verhältnissen.

1-Nitroso-2-methyl-pyrrolidon-(5) $C_6H_9O_2N_2 =$
 $H_2C - CH_3$
 $OC \cdot N(NO) \cdot CH \cdot CH_3$. B. Bei der
 Einw. von Natriumnitrit auf 2-Methyl-pyrrolidon-(5) in verd. Salzsäure unter Kühlung
 (TAFEL, B. 22, 1864). — Rotgelbes Öl. Sehr unbeständig. — Zersetzt sich beim Destillieren
 unter vermindertem Druck. Beim Behandeln mit konz. Natronlauge entsteht das Natrium-
 salz der γ -Oxy-n-valeriansäure.

3. Oxo-Verbindungen $C_6H_{11}ON$.

1. *ε-Caprolactam*, „Cyclohexanonisoxim“ $C_6H_{11}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C - NH - CO \end{matrix}$. B.

Aus *ε*-Amino-*n*-capronsäure bei vorsichtigem Schmelzen und nachfolgendem Destillieren im Vakuum (GABRIEL, MAASS, *B. 33*, 1270). Durch Erwärmen von Cyclohexanonoxim mit Schwefelsäure (WALLACH, *A. 312*, 187). — Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 68–70°; Kp₁₂: 139° (W., *A. 312*, 187). Sehr leicht löslich in Wasser (G., M.; W., *A. 312*, 187), Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (G., M.). — Wird beim Behandeln mit Natrium und Amylalkohol zum Teil unter Ammoniakentwicklung aufgespalten, zum Teil zu Hexamethylenimin und einer Verbindung $C_6H_{11}ON$ (s. u.) reduziert (W., *A. 324*, 292; *343*, 45; vgl. A. MÜLLER, BLEIER, *M. 50* [1928], 399). Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht *ε*-Aminocapronsäure-hydrochlorid (W., *A. 312*, 188). — Physiologische Wirkung: JACOB, *C. 1903* I, 1092; G., M.; J., HAYASHI, SZUBINSKI, *Ar. Pth. 50*, 215. — $2C_6H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 75–76° (G., M.), 73–75° (W., *A. 312*, 188).

Verbindung $C_6H_{11}ON = H_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot OH(?)$. B. Neben Hexamethylenimin bei der Reduktion von *ε*-Caprolactam mit Natrium und Amylalkohol (WALLACH, *A. 324*, 295; *A. 343*, 46; vgl. A. MÜLLER, BLEIER, *M. 50* [1928], 399). — Blättrige Krystalle. F: 55–56°. Kp: 238–241°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. Reagiert stark alkalisch. — $2C_6H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol).

2. *6-Oxo-2-methyl-piperidin, α'-Oxo-α-pipecolin, 2-Methyl-piperidon-(6)*

$C_6H_{11}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Bei der Destillation von inakt. *δ*-Benzamino-*n*-capronsäure (Bd. IX, S. 252) (BUNZEL, *B. 22*, 1056). — Blättchen oder Tafeln (aus Essigester). F: 84°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Reagiert gegenüber Lackmus neutral.

3. *2-Oxo-3-methyl-piperidin, α-Oxo-β-pipecolin, 3-Methyl-piperidon-(2)*

$C_6H_{11}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$. B. Beim Erhitzen von *δ*-Amino-*α*-methyl-*n*-valeriansäure auf 185° und nachfolgenden Destillieren (ASCHAN, *B. 24*, 2445). — Würfel (aus Ligroin). F: 53,5–55°. Kp: 249–250°. Ist hygroskopisch und riecht coniinähnlich. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. — Die salzsaure Lösung gibt mit Kaliumwismutjodid einen roten Niederschlag. — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle.

4. *3'-Oxo-3-methyl-piperidin, 3-Formyl-piperidin, Piperidin-aldehyd-(3), β-Piperidinaldehyd* $C_6H_{11}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CHO \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Das Hydrochlorid

entsteht beim Behandeln von *β*-Piperidinaldehyd-diäthylacetal (s. u.) mit Salzsäure unter Kühlung (WOHL, LOSANITSCH, *B. 40*, 4696). — $2C_6H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 168–178°. Löslich in heißem Wasser und heißer verdünnter Salzsäure, unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton.

„Dimolekularer Piperidin-aldehyd-(3)“ $C_{12}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_{11}ON)_2$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Wasser bestimmt (WOHL, LOSANITSCH, *B. 40*, 4697). — B. Aus salzsaurem Piperidin-aldehyd-(3) mit Hilfe von Diäthylamin (W., L.). — Gelbliche, amorphe Masse. Löst sich mit eigentümlichem Geruch und alkal. Reaktion in Wasser. — Die wäßr. Lösung reduziert FEHLINGSCHE Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung und erwärmt sich beim Ansäuern mit Salzsäure. Gibt in salzsaurer Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure das Chloroplatinat des Piperidin-aldehyds-(3).

- β*-Piperidinaldehyd-diäthylacetal $C_{10}H_{21}O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Aus

4-Chlor-piperidin-aldehyd-(3)-diäthylacetal beim Behandeln mit Natrium und siedendem Alkohol (WOHL, LOSANITSCH, *B. 40*, 4695). — Flüssigkeit. Kp_{0,15}: 55°; Kp_{0,6}: 104,5–105°. Mischbar mit Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Zieht an der Luft Kohlendioxyd an.

β-Piperidinaldehyd-*[3-nitro-phenylhydrazon]* $C_{12}H_{15}O_2N_4 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{matrix}$. — $C_{12}H_{15}O_2N_4 + HCl$. Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 232–233° (korr.) (WOHL, LOSANITSCH, *B. 40*, 4696). Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

N-Äthyl-β-piperidinaldehyd $C_8H_{15}ON = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH \cdot CHO \\ | \\ H_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Verseifen von N-Äthyl-β-piperidinaldehyd-diäthylacetal (s. u.) mit rauchender Salzsäure (WOHL, LOSANITSCH, *B.* 38, 4170). — Öl. Riecht aminartig und schmeckt brennend. $Kp_{0.5}$: 40°. Ist leicht flüchtig. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Verharzt beim Aufbewahren an der Luft und ist dann in Wasser unlöslich. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung und Fehlingsche Lösung. — Chloroplatinat. Krystalle.

N-Äthyl-β-piperidinaldehyd-diäthylacetal $C_{13}H_{25}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Behandeln von 1-Äthyl-4-chlor-piperidin-aldehyd-(3)-diäthylacetal mit Natrium und siedendem Alkohol (WOHL, HERZBERG, LOSANITSCH, *B.* 38, 4169). — Flüssigkeit. $Kp_{0.04}$: 63–65°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

4-Chlor-piperidin-aldehyd-(3)-dimethylacetal $C_8H_{11}O_2NCl = \begin{array}{c} H_2C \cdot CHCl \cdot CH \cdot CH(O \cdot CH_3)_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Analog dem Diäthylacetal (s. u.) (WOHL, LOSANITSCH, *B.* 40, 4692). — Flüssigkeit. $Kp_{0.15}$: 68–69°. Löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Aufbewahren Chlorwasserstoff ab. Beim Behandeln mit rauchender Salzsäure entsteht 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3)-hydrochlorid.

4-Chlor-piperidin-aldehyd-(3)-diäthylacetal $C_{10}H_{20}O_2NCl = \begin{array}{c} H_2C \cdot CHCl \cdot CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3)-hydrochlorid (WOHL, LOSANITSCH, *B.* 40, 4690). — Flüssigkeit $Kp_{0.15}$: 74°. Mischt sich mit Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform und Petroläther; schwer löslich in Wasser. — Spaltet beim Aufbewahren allmählich Chlorwasserstoff ab und wird dann gelb und dickflüssig; die Abspaltung wird durch Erhitzen beschleunigt. Beim Behandeln mit siedendem Alkohol und Natrium entsteht β-Piperidinaldehyd-diäthylacetal. Bei der Hydrolyse mit Hilfe von Salzsäure entsteht 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3)-hydrochlorid.

1-Methyl-4-chlor-piperidin-aldehyd-(3)-diäthylacetal $C_{11}H_{22}O_2NCl = \begin{array}{c} H_2C-CHCl-CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Aus 1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3)-hydrochlorid beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure (WOHL, LOSANITSCH, *B.* 40, 4692). — $Kp_{0.15}$: 66°. — Beim Behandeln mit Salzsäure erhält man den ungesättigten Aldehyd zurück.

1-Äthyl-4-chlor-piperidin-aldehyd-(3)-diäthylacetal $C_{13}H_{24}O_2NCl = \begin{array}{c} H_2C-CHCl-CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von gekühlter alkoholischer Salzsäure auf 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3)-hydrochlorid (WOHL, HERZBERG, LOSANITSCH, *B.* 38, 4168). — Flüssigkeit. $Kp_{0.05}$: 79–80°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Natrium und Alkohol N-Äthyl-β-piperidinaldehyd-diäthylacetal.

1-Benzoyl-4-chlor-piperidin-aldehyd-(3)-diäthylacetal $C_{17}H_{24}O_3NCl = \begin{array}{c} H_2C-CHCl-CH \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2 \\ | \\ H_2C \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Bei Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Chlor-piperidin-aldehyd-(3)-diäthylacetal in Soda-Lösung unter Kühlung (WOHL, LOSANITSCH, *B.* 40, 4693). — Weiche, gelbliche, nicht umkrystallisierbare Masse. *F.*: 35–40°. Löst sich in den meisten organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Petroläther und Wasser. — Spaltet beim Erhitzen Chlorwasserstoff ab. Reduziert Fehlingsche Lösung schwach. Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure 1-Benzoyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3).

5-6-Oxo-3-methyl (oder 2-Oxo-4-methyl)-piperidin, α'-Oxo-β-methyl (oder α-Oxo-γ-methyl)-piperidin, 3-Methyl-piperidon-(6) oder 4-Methyl-piperidon-(2) $C_6H_{11}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \quad \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CH_2 \quad \quad \quad H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CO \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen des α-Oxims des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclopentanons-(3) mit Schwefelsäure (WALLACH, *A.* 312, 183). — Nadeln. *F.*: 87°; Kp_{15} : 147–148°; $[\alpha]_D^{25}$: +75,1° (Wasser; *p* = 2,4); sehr leicht löslich in Wasser (W., *A.* 312, 184). — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° entsteht β-Amino-β (oder γ)-methyl-n-valeriansäure (Bd. IV. S. 458) (W., *A.* 312, 185). Reduktion

mit Natrium und Amylalkohol: W., A. 324, 288. — Physiologische Wirkung: JACOB, C. 1903 I, 1092; J., HAYASHI, SZUBINSKI, *Ar. Pth.* 50, 224. — $C_6H_{11}ON + HCl$. F: 148—149° (W., A. 312, 185).

6. **2-Oxo-3,3-dimethyl-pyrrolidin, 3,3-Dimethyl-pyrrolidon-(2)** $C_6H_{11}ON = H_2C - \overset{\text{C}(CH_3)_2}{\underset{|}{C}} - NH - \overset{O}{\underset{|}{C}}$. B. Beim Kochen des Hydrochlorids von γ -Amino- α,α -dimethyl-buttersäure-äthylester mit Barytlauge (BLAISE, C. r. 128, 678; *Bl.* [3] 21, 545, 631). — Blättchen (aus Benzol). F: 65—67°. Kp: 237°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Wasser.

1-Phenyl-4,4,5,5-tetrachlor-3,3-dimethyl-pyrrolidon-(2) („asymm. Dichlor-dimethylsuccinanildichlorid“) $C_{11}H_{11}ONCl_4 = \overset{Cl_2C}{\underset{|}{C}} - \overset{C(CH_3)_2}{\underset{|}{C}} - N(C_6H_5) - \overset{O}{\underset{|}{C}}$. B. Beim Erwärmen von α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-anil (Syst. No. 3201) mit Phosphorpentachlorid auf 60—70° (ANSCHÜTZ, SCHROETER, A. 295, 68). — Tafeln. F: 86,5—87°. Kp.: 191—192°. Leicht löslich in warmem Petroläther, Äther, Chloroform und anderen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Geht beim Aufbewahren an feuchter Luft oder beim Behandeln mit Methanol, Alkohol oder Benzylalkohol in α,α' -Dichlor- α,α -dimethyl-bernsteinsäure-anil, beim Erhitzen mit Phenol in Xylol in dessen α' -Mono-diphenylacetal (Syst. No. 3201) über.

4. Oxo-Verbindungen $C_7H_{13}ON$.

1. **ζ -Önantholactam**, „Suberonisoxim“ $C_7H_{13}ON = H_2C - CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{O}{\underset{|}{C}} - NH - \overset{H}{\underset{|}{C}}$. B. Durch Erhitzen von Suberoxim mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (WALLACH, A. 309, 19) oder mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure (W., A. 312, 205). — F: oberhalb 25°; Kp.: ca. 156°; löslich in Wasser (W., A. 309, 19). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol Heptamethylenimin und eine Verbindung $C_7H_{17}ON$ (s. u.) (W., A. 324, 308; MÜLLER, BLEIER, M. 56 [1930], 393). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure ζ -Amino-önantholactam (W., A. 312, 206). Das Hydrochlorid liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform eine Verbindung $C_7H_{13}ON_2$ (s. u.) (WALLACH, A. 324, 307). — Physiologische Wirkung: JACOB, C. 1903 I, 1092; J., HAYASHI, SZUBINSKI, *Ar. Pth.* 50, 217. — $C_7H_{13}ON + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (W., A. 309, 20). — $2C_7H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Krystalle (aus absol. Alkohol + sehr wenig konzentrierter Salzsäure). F: 95—96,5° (W., A. 312, 206).

Verbindung $C_7H_{17}ON$. B. Durch Reduktion von Suberonisoxim mit Natrium und Isoamylalkohol (WALLACH, A. 324, 309). — F: 48—50°. Kp: ca. 250°. Schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform. Nimmt an der Luft Kohlendioxyd auf. — $C_7H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). — $2C_7H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$.

Verbindung $C_{14}H_{24}ON_2$. B. Aus dem Hydrochlorid des Suberonisoxims durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Chloroform (WALLACH, A. 324, 307). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 81—82°. Zersetzt sich bei der Destillation. — $C_{14}H_{24}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 106°.

2. **ϵ -Önantholactam**, „Isoxim des 1-Methyl-cyclohexanons-(2)“ $C_7H_{13}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{O}{\underset{|}{C}} - NH - \overset{H}{\underset{|}{C}}$. Zur Konstitution vgl. v. BRAUN, HEYMONS, B. 63 [1930], 504, 507. — B. Aus 1-Methyl-cyclohexanoxim-(2) durch Erwärmen mit starker Schwefelsäure (WALLACH, A. 346, 251). — Nadeln oder Prismen (aus Äther + Ligroin). F: 90—91°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Wasser. — $C_7H_{13}ON + HCl$.

3. **δ -Methyl- ϵ -caprolactam**, „ β -Isoxim des 1-Methyl-cyclohexanons-(3)“ $C_7H_{13}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot \overset{O}{\underset{|}{C}} - NH - \overset{H}{\underset{|}{C}}$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, A. 346, 253. —

B. Aus dem Oxim des rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexanons-(3) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser oder durch Erwärmen mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (WALLACH, A. 309, 2; C. 1903 I-574) oder mit starker Schwefelsäure (W., A. 312, 191), neben dem α -Isoxim des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) (S. 243). Zur Trennung vom α -Isoxim des 1-Methyl-cyclohexanons-(3)

krystallisiert man das Gemisch der Isomeren aus Äther um, wobei sich die Hauptmenge des α -Isoxims abscheidet, dampft die äther. Lösung ein und krystallisiert den Rückstand zur vollständigen Abscheidung des α -Isoxims wiederholt aus Benzol + Ligroin um (W., A. 312, 192). — Krystalle (aus Äther oder Benzol + Ligroin). F: 68–69° (W., A. 312, 193). $[\alpha]_D^{25}$: –22,2° (Wasser; p = 5); leicht löslich in Wasser (W., A. 312, 193). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol die Verbindungen $C_7H_{15}N$, $C_7H_{17}N$ und $C_7H_{19}ON$ (s. u.) (W., A. 324, 299). Wird durch siedende verdünnte Säuren nicht angegriffen (W., A. 309, 5). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure erhält man ϵ -Amino- δ -methyl-n-capronsäure (W., A. 312, 195; 346, 256). — Physiologische Wirkung: JACOB, C. 1903 I, 1092; J., HAYASHI, SZUBINSKI, Ar. Ph. 50, 227; H., Ar. Ph. 50, 259.

Verbindung $C_7H_{17}N$. B. Durch Reduktion des β -Isoxims des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) mit Natrium und Isoamylalkohol, neben der Verbindung $C_7H_{15}N$ (s. u.) und einer Verbindung $C_7H_{19}ON$ (s. u.) (WALLACH, A. 324, 299). — Kp: 130–140°. — $C_7H_{17}N + HCl + AuCl_3$. F: 165°.

Verbindung $C_7H_{15}N$. B. Durch Reduktion des β -Isoxims des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) mit Natrium und Isoamylalkohol, neben einer Verbindung $C_7H_{17}N$ (s. o.) und einer Verbindung $C_7H_{19}ON$ (s. u.) (WALLACH, A. 324, 299). — Kp: 150–160°. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 111°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $2C_7H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 197° (Zers.).

Verbindung $C_7H_{19}ON = (HO)(CH_2)_5NC_7H_{14}$. B. Aus der Verbindung $C_7H_{15}N$ durch erschöpfende Methylierung (WALLACH, A. 324, 300). — Jodid $C_7H_{19}ON \cdot I$. F: 226–227°. Luftbeständig. — $C_7H_{19}ON \cdot Cl + AuCl_3$. — $2C_7H_{19}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser.

Verbindung $C_7H_{17}ON$. B. Durch Reduktion des β -Isoxims des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) mit Natrium und Isoamylalkohol, neben einer Verbindung $C_7H_{15}N$ (s. o.) und einer Verbindung $C_7H_{19}N$ (s. o.) (WALLACH, A. 324, 300). — Kp: 242–245°.

4. **β -Methyl- ϵ -caprolactam**, „ α -Isoxim des 1-Methyl-cyclohexanons-(3)“

$C_7H_{15}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2) \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \quad \quad \quad NH \quad \quad \quad CO \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, A. 346, 254. — B. s. bei dem β -Isoxim des 1-Methyl-cyclohexanons-(3), S. 242. — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 105–106°; $[\alpha]_D^{25}$: –36,1° (Wasser; p = 25,6); leicht löslich in Wasser (W., A. 312, 192, 193). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol eine Verbindung $C_7H_{15}N$ (s. u.) und eine Verbindung $C_7H_{17}ON$ (s. u.) (W., A. 324, 297). Wird durch siedende verdünnte Säuren nicht angegriffen (W., A. 309, 5). Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure ϵ -Amino- β -methyl-n-capronsäure (W., A. 312, 195; 346, 254). — Physiologische Wirkung: JACOB, C. 1903 I, 1092; J., HAYASHI, SZUBINSKI, Ar. Ph. 50, 226; HAYASHI, Ar. Ph. 50, 258.

Verbindung $C_7H_{15}N$. B. Durch Reduktion des α -Isoxims des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) mit Natrium und Isoamylalkohol, neben einer Verbindung $C_7H_{17}ON$ (s. u.) (WALLACH, A. 324, 297). — Kp: ca. 155°. — $C_7H_{15}N + HCl + AuCl_3$. F: 107°.

Verbindung $C_7H_{19}ON = (HO)(CH_2)_5NC_7H_{14}$. — Jodid $C_7H_{19}ON \cdot I$. B. Aus der Verbindung $C_7H_{15}N$ durch erschöpfende Methylierung (WALLACH, A. 324, 298). Krystalle. F: 210°.

Verbindung $C_7H_{17}ON$. B. Durch Reduktion des α -Isoxims des 1-Methyl-cyclohexanons-(3) mit Natrium und Isoamylalkohol, neben einer Verbindung $C_7H_{15}N$ (s. o.) (WALLACH, A. 324, 298). — Kp: 245–249°.

5. **γ -Methyl- ϵ -caprolactam**, „Isoxim des 1-Methyl-cyclohexanons-(4)“

$C_7H_{15}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2) \cdot CH_2 \\ | \\ OC \quad \quad \quad NH \quad \quad \quad CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 1-Methyl-cyclohexanoxim-(4) durch Einw. von konz. Schwefelsäure, neben einer in Äther unlöslichen Verbindung (WALLACH, A. 346, 252). — Sehr leicht löslich. — $C_7H_{15}ON + HCl$.

6. **2-Oxo-3-äthyl-piperidin, 3-Äthyl-piperidon-(2)** $C_7H_{15}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$. B. Aus δ -Amino- α -äthyl-n-valeriansäure durch Erhitzen auf 220° (ASCHMAN, B. 23, 3694). — Eigentümlich riechende Blättchen (aus Ligroin). F: 68° (unkorr.). Kp₁₅: 140–142°. Sehr leicht löslich außer in kaltem Ligroin.

7. **3¹-Oxo-3-äthyl-piperidin, 3-Acetyl-piperidin, Methyl- β -piperidyl-keton**
 $C_7H_{15}ON = \begin{matrix} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_3 \end{matrix}$

1-Methyl-3-acetyl-piperidin, Methyl-[N-methyl- β -piperidyl]-keton $C_9H_{15}ON = H_2C-CH_2-CH-CO-CH_3$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, B. 38, 2471; A. 409 [1915], 91, 96. — B. Aus 1,2-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin durch Einw. von wäßr. Formaldehyd-Lösung (LIPP, B. 25, 2197; A. 294, 136). — Schwach ammoniakalisch riechende Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei -20° ; Kp_{760} : $190-200^\circ$ (korr.) (L.). D_4^{20} : 0,9601 (L.); D_4^{25} : 0,9485; D_4^{30} : 0,8730 (ELJKMAN, B. 26, 1401). n_D^{20} : 1,4638; n_D^{25} : 1,4731; n_D^{30} : 1,4251; n_D^{35} : 1,4339 (E.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Wasser (L.). Flüchtig mit Wasserdampf (L.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol oder bei Behandlung mit Natrium-amalgam in neutraler Lösung 1-Methyl-3-[α -oxy-äthyl]-piperidin (L., A. 294, 141; L., WIDNMANN, B. 38, 2480). — $C_9H_{15}ON + HCl$. Nadeln oder Prismen. F: $155-157^\circ$ (L.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Zerfließlich an feuchter Luft. — $C_9H_{15}ON + HCl + AuCl_3$. Blättchen. F: $119-121^\circ$; zersetzt sich bei $135-140^\circ$ (L.). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — $C_9H_{15}ON + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt teilweise bei $161-162^\circ$, vollständig bei $195-200^\circ$ (L.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser. — $2C_9H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: $200-205^\circ$ (Zers.) (L.). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: $126-127^\circ$ (L.). Sehr schwer löslich in Äther. Zersetzt sich bei ca. 200° .

Oxim $C_9H_{15}ON_2 = CH_2 \cdot NC_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. Prismen (aus Äther). F: $117-120^\circ$ (LIPP, WIDNMANN, B. 38, 2478). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser und Alkohol, schwerer in Äther.

Phenylhydrazon $C_{14}H_{21}N_3 = CH_2 \cdot NC_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. — $C_{14}H_{21}N_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: $201-202^\circ$ (LIPP, WIDNMANN, B. 38, 2478). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol, unlöslich in Äther.

Semicarbazon $C_9H_{15}ON_4 = CH_2 \cdot NC_2H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 175° (LIPP, WIDNMANN, B. 38, 2479). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. — $C_9H_{15}ON_4 + HCl + 3H_2O$. Prismen oder Tafelchen (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 184° , wasserfrei bei $200-202^\circ$ (Zers.). Unlöslich in Äther. Die wasserfreie Verbindung nimmt an der Luft wieder 3 Mol Wasser auf.

1-Äthyl-3-acetyl-piperidin, Methyl-[N-äthyl- β -piperidyl]-keton $C_9H_{17}ON = H_2C-CH_2-CH-CO-CH_3$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, B. 38, 2471; A. 409 [1915], 91, 115. — B. Aus 1-Äthyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin durch Einw. von wäßr. Formaldehyd-Lösung (LADENBURG, A. 304, 58). — Kp : 211° . D_4^{20} : 0,9532; D_4^{25} : 0,9397. n_D^{20} : 1,4626; n_D^{25} : 1,4686. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser. — $C_9H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Alkohol). Sintert bei 94° , F: 111° . — $2C_9H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: $135-136^\circ$. Zersetzt sich bei 150° .

1-Propyl-3-acetyl-piperidin, Methyl-[N-propyl- β -piperidyl]-keton $C_{11}H_{19}ON = H_2C-CH_2-CH-CO-CH_3$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, B. 38, 2471; A. 409 [1915], 91, 130. — B. Aus 1-Propyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin durch Einw. von wäßr. Formaldehyd-Lösung in der Kälte (LADENBURG, A. 304, 77). — Kp_{760} : 225° . D_4^{20} : 0,9256. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Pikrat $C_{11}H_{19}ON + C_6H_5O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 147° . Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Wasser.

8. 2³-Oxo-2-propyl-pyrrolidin, 2-Acetonyl-pyrrolidin, α -Pyrrolidyl-aceton $C_7H_{13}ON = H_2C-CH_2-CH-CO-CH_3$.

1-Methyl-2-acetonyl-pyrrolidin, [N-Methyl- α -pyrrolidyl]-aceton, Hygrin $C_8H_{15}ON = H_2C-CH_2-CH-CO-CH_3$. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, B. 38, 1161; W., ETTLINGER, A. 326, 92. — V. In den Blättern von Erythroxyton coca verschiedener Herkunft, neben Cuskyhygrin (Syst. No. 3564) und anderen Produkten (WÖHLER, A. 121, 374; LOSSEN, A. 133, 352; LIEBERMANN, B. 22, 677; LIEB., KÜHLING, B. 24, 407; vgl. a. WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., 1. Bd. [Jena 1929], S. 598). — *Dorst*. Aus den Blättern von Erythroxyton coca: LOSSEN, A. 133, 351; LIEBERMANN, CYBULSKI, B. 22, 578. — Kp_{760} :

92—94°; $K_{p_{20}}$: 111—113°; D_4^{20} : 0,935 (L., C.). Ist schwach optisch-aktiv¹⁾ (L., C.). — Liefert bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure Hygrinsäure (Syst. No. 3244) (L., K.). — $C_8H_{11}ON + HCl$. Nadeln (L., K.). — $C_8H_{11}ON + HI$. Nadeln (L., K.). — Pikrat $C_8H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F : 148° (Lieb., B. 22, 677). Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

[N-Methyl- α -pyrrolidyl]-aceton-oxim, Hygrin-oxim $C_8H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot NC_2H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. Nadeln oder Blättchen (aus Äther). F : 116—120° (LIEBERMANN, KÜHLING, B. 26, 851). Destilliert fast unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, ziemlich schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin. — Pikrat $C_8H_{11}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F : 160°.

Hydroxymethylat $C_8H_{10}O_2N_2 = (HO)(CH_2)_2NC_2H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. — Jodid $C_8H_{11}ON_2 \cdot I$. B. Beim Kochen von Hygrin-oxim mit Methyljodid in Methanol (LIEBERMANN, KÜHLING, B. 26, 852). Nadeln (aus Alkohol + Äther).

9. δ -Oxo-2.2.4-trimethyl-pyrrolidin, 2.2.4-Trimethyl-pyrrolidon-(5)
 $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 4-Oxy-2.2.4-trimethyl-pyrrolidon-(5), Syst. No. 3239.

5. Oxo-Verbindungen $C_8H_{11}ON$.

1. δ -Oxo-2-propyl-piperidin, 2-Propyl-piperidon-(6) (Homoconiinsäure-lactam) $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. Aus δ -Amino-caprylsäure durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, durch Behandeln mit wasserfreiem Alkohol oder durch Eindampfen der wäBr. Lösung (BAUM, B. 19, 503). — Krystalle. F : 84—85°. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbar und unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser δ -Amino-caprylsäure.

2. δ -Oxo-2-propyl-piperidin, 2-Acetonyl-piperidin, α -Piperidyl-aceton, Isopelletierin $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$.

Inaktives 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin, inaktives [N-Methyl- α -piperidyl]-aceton, inaktives N-Methyl-isopelletierin $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. PIOCININI, G. 29 II, 312; R. A. L. [5] 8 II, 177; MEISENHEIMER, MAHLER, A. 463 [1928], 301; HESS, LITTMANN, A. 494 [1932], 7. — V. In der Stammrinde und Wurzelrinde des Granatapfelbaumes (P., G. 29 II, 312; R. A. L. [5] 8 II, 177). — Darst.: P. — $K_{p_{20}}$: 114—117° (P.). In jedem Verhältnis mischbar mit Wasser (P.). Gibt in wäBr. Lösung mit Phosphormolybdänsäure einen käsigen gelben, mit Tannin einen weißen Niederschlag (P.). — $C_8H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). F : 115° bis 117° (P.). — Pikrat $C_8H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. F : 152—153° (P.). Löslich in siedendem Alkohol.

Semicarbason $C_{10}H_{20}ON_4 = CH_3 \cdot NC_2H_4 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Krystalle (aus Wasser). F : 169° (PIOCININI, G. 29 II, 316; R. A. L. [5] 8 II, 179). Löslich in siedendem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{10}H_{20}ON_4 + HCl$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F : 208° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

Aktives 1-Methyl-2-acetonyl-piperidin(?), aktives [N-Methyl- α -piperidyl]-aceton(?), aktives N-Methyl-isopelletierin(?), „Methylpelletierin“ von CH. TANRET und G. TANRET $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ (?). Zur Konstitution vgl. HESS, EICHEL, B. 50 [1917], 382, 1386; 51 [1918], 742; G. TANRET, Bl. [4] 27 [1920], 619; C. r. 170 [1920], 1118; H., GRAU, A. 441 [1925], 136; MEISENHEIMER, MAHLER, A. 463 [1928], 303; H., LITTMANN, A. 494 [1932], 7. — V. In der Wurzelrinde des Granatapfelbaumes (CH. TANRET, C. r. 90, 696). — Darst. s. S. 281. — K_p : 215°²⁾; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (CH. T.). — Hydrochlorid. In wäBr. Lösung rechteckig (CH. T.).

¹⁾ Die optische Aktivität beruht vielleicht auf der Beimengung geringer Mengen eines Nebenproduktes (LIEBERMANN, Priv.-Mitt.; vgl. HESS, B. 46 [1913], 4114).

²⁾ Über weitere physikalische Eigenschaften s. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von G. TANRET, Bl. [4] 27, 621; C. r. 170, 1120.

3. **2'-Oxo-2-propyl-piperidin (?)**, **β -[α -Piperidyl]-propionaldehyd (?)**,
Pelletierin $C_8H_{15}ON = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO \end{matrix}$ ⁽¹⁾.

a) Aktive Form. Zur Konstitution vgl. HESS, B. 50 [1917], 368; H., EICHEL, B. 50 [1917], 1192, 1387; 51 [1918], 742; H., WELTZIEN, B. 53 [1920], 123; G. TANRET, Bl. [4] 27 [1920], 612; C. r. 170 [1920], 1118; H., GRAU, A. 441 [1925], 136. — V. In der Rinde des Granatapfelbaumes (CH. TANRET, C. r. 90, 1270; 87, 358; 90, 697). — Darst.: CH. TANRET, C. r. 88, 717; 90, 696. — Kp: 195° (Zers.); K_{p100} : 125°; D^{20} : 0,988; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; löslich in 20 Tln. kaltem Wasser (T., C. r. 90, 697). Verharzt an der Luft (T., C. r. 90, 697). — Sulfat. Kaum hygroskopisch; linksdrehend ¹⁾ (T., C. r. 90, 698).

b) Inaktive Form. „Isopelletierin“ von CH. TANRET und G. TANRET. Zur Konstitution vgl. HESS, B. 50 [1917], 370; H., EICHEL, B. 50 [1917], 1192, 1193 Anm. 1, 1387; G. TANRET, Bl. [4] 27 [1920], 612; C. r. 170 [1920], 1113; H., GRAU, A. 441 [1925], 137. — V. In der Rinde des Granatapfelbaums (CH. TANRET, C. r. 90, 696). — Darst.: T., C. r. 90, 697. — Besitzt den gleichen Siedepunkt und die gleiche Dichte wie die aktive Form (T., C. r. 90, 697). — $C_8H_{15}ON + HCl$ (T., C. r. 90, 698). — Sulfat. Zerfließlich. Inaktiv (T., C. r. 90, 697).

4. **2-Oxo-3-propyl-piperidin**, **3-Propyl-piperidon-(2)** $C_8H_{15}ON = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$. B. Aus δ -Amino- α -propyl-n-valeriansäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (ASCHAN, B. 53, 3700). — Nadeln (aus Ligroin). F: 59° (unkorr.). Kp: 274°; K_{p40} : 156°. Leicht löslich in den üblichen Mitteln.

5. **3'-Oxo-2-methyl-3-äthyl-piperidin**, **2-Methyl-3-acetyl-piperidin**
 $C_8H_{15}ON = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ H_3C \cdot NH \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$.

1,2-Dimethyl-3-acetyl-piperidin $C_9H_{17}ON = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ H_3C \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, A. 409 [1915], 86, 102. — B. Aus 1,2-Dimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin durch Einw. von Acetaldehyd in Gegenwart von Wasser (LADENBURG, A. 304, 79). — K_{p75} : 206—210°; K_{p10} : 106—109°; D^{20} : 0,9418; mischbar mit Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (LA.). Färbt sich langsam an der Luft (LA.). — Salze: LA. — $C_9H_{17}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol + etwas Salzsäure). F: 127°. — $C_9H_{17}ON + HCl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 158—165°. — $2C_9H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 175—177°. — Pikrat $C_9H_{17}ON + C_8H_5O_2N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 194—198° (Zers.).

1-Äthyl-2-methyl-3-acetyl-piperidin $C_{10}H_{19}ON = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ H_3C \cdot N(C_2H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. LIPP, WIDNMANN, A. 409 [1915], 86, 124. — B. Aus 1-Äthyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin durch Einw. von Acetaldehyd bei Gegenwart von Wasser (LADENBURG, A. 304, 63). — K_{p74} : 221—223°; K_{p10} : 106—107°. D^{20} : 0,9622; D^{21} : 0,949; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (LA.). Färbt sich sehr leicht dunkel (LA.). — Salze: LA. — $C_{10}H_{19}ON + HCl + 3HgCl_2$. Körner. F: 116°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{10}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotes Pulver. F: 167° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{19}ON + C_8H_5O_2N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (Zers.).

6. **4-Oxo-2,2,6-trimethyl-piperidin**, **2,2,6-Trimethyl-piperidon-(4)**,
„Vinyl-diacetonamin“ $C_8H_{15}ON = \begin{matrix} H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. B. Das Oxalat entsteht aus saurem oxalsaurem Diacetonamin in Alkohol durch Kochen mit Acetaldehyd (HEINTZ, A. 191, 122) oder Paraldehyd (E. FISCHER, B. 17, 1793; HARRIES, B. 29, 522). — Hygroskopische Tafeln und Prismen. F: 27°; Kp: 199—200° (unkorr.) (HEI., A. 189, 221). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung die niedrigerschmelzende und höherschmelzende Form des 4-Oxy-2,2,6-trimethyl-piperidins (HARRIES, A. 294, 372; Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 96539; C. 1898 I, 1253; Frdl. 5, 781; vgl. E. FISCHER, B. 17, 1794); bei der elektrolytischen Reduktion in schwach alkal. Lösung erhält man ausschließlich die höherschmelzende Form (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95623; C. 1898 I, 647; Frdl.

¹⁾ Zum Drehungsvermögen der freien Base vgl. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von G. TANRET, Bl. [4] 27, 617; C. r. 170, 1119.

5, 795). Liefert bei der Einw. von Natriumdraht oder Natriumäthylat in Äther das Natriumsalz des Vinyldiacetonamins (MERCK, D. R. P. 119506, 121505; *Frdl.* 6, 1146, 1148; C. 1901 I, 922; II, 72). Gibt bei der Einw. von Äthylmercaptan in Gegenwart von alkoh. Salzsäure 4.4-Bis-äthylmercapto-2.2.6-trimethyl-piperidin (s. u.); reagiert analog mit Phenylmercaptan (PAULY, B. 31, 3148). Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von Chlorwasserstoff-Eisessig Benzalvinylidiacetonamin (S. 321) (PAULY, RICHTER, B. 41, 465). Liefert bei Einw. von Kaliumcyanid und konz. Salzsäure Vinyldiacetonaminecyanhydrin (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 91122; *Frdl.* 4, 1217). — Salze: HEL., A. 189, 216. — $2C_6H_{15}ON + H_2SO_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 105° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_6H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Prismen oder Tafeln (aus Wasser). — Neutrales Oxalat $2C_6H_{15}ON + C_2H_2O_4$. — Saures Oxalat $4C_6H_{15}ON + 3C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser).

2.2.6-Trimethyl-piperidon-(4)-oxim, „Vinyldiacetonamin-oxim“ $C_6H_{15}ON_2 = H_3C \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_3$. B. Aus Vinyldiacetonamin (S. 246) und Hydroxylaminhydrochlorid in Wasser (HARRIS, A. 294, 350; B. 29, 522). — Tafeln (aus Alkohol). F: $150\text{--}151^\circ$ (unkorr.). Löslich in 5 Tln. siedendem Wasser; 1 g löst sich in ca. 2,6 cm³ siedendem absolutem Alkohol. Löslich in verd. Säuren und verd. Alkalien. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Salzsäure die α -Form und die β -Form des 4-Amino-2.2.6-trimethyl-piperidins; bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol wurde nur die β -Form isoliert (H., A. 294, 352, 364; vgl. B. 29, 524). — Salze: H., A. 294, 351. — $C_6H_{15}ON_2 + HCl$. Blätter (aus absol. Alkohol). 1 g löst sich in ca. 30 cm³ siedendem Alkohol. — $C_6H_{15}ON_2 + 2HCl$. Sehr hygroscopische Prismen.

1-Nitroso-2.2.6-trimethyl-piperidon-(4), „N-Nitroso-vinyldiacetonamin“ $C_6H_{14}O_2N_2 = H_3C \text{---} CO \text{---} CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} N(NO) \cdot C(CH_3)_3$. B. Aus salzsaurem Vinyldiacetonamin und Kaliumnitrit in Wasser (KOH, WENZEL, M. 27, 982). — Blaßgelbe, rhombische (v. LANG) Tafeln (aus verd. Methanol). F: $58\text{--}59^\circ$.

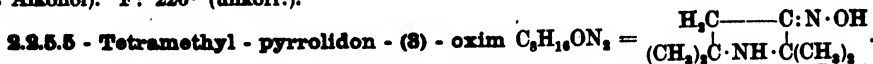
4.4-Bis-äthylmercapto-2.2.6-trimethyl-piperidin, 2.2.6-Trimethyl-thiopiperidon-(4)-diäthylmercaptol $C_{11}H_{25}NS_2 = H_3C \cdot C(S \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_3$. B. Aus Vinyldiacetonamin und Äthylmercaptan in alkoh. Salzsäure (PAULY, B. 31, 3148). — Öl. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{11}H_{25}NS_2 + HCl + H_2O$. Täfelchen (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 100° , wasserfrei bei $161\text{--}163^\circ$. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

4.4-Bis-phenylmercapto-2.2.6-trimethyl-piperidin, 2.2.6-Trimethyl-thiopiperidon-(4)-diphenylmercaptol $C_{20}H_{25}NS_2 = H_3C \cdot C(S \cdot C_6H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_3$. B. Aus Vinyldiacetonamin und Phenylmercaptan in alkoh. Salzsäure (PAULY, B. 31, 3149). — F: 78° . Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $C_{20}H_{25}NS_2 + HCl$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 227° .

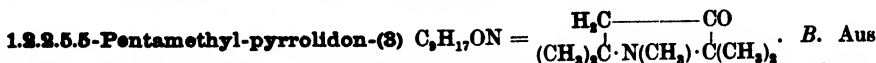
4.4-Bis-äthylsulfon-2.2.6-trimethyl-piperidin $C_{11}H_{25}O_4NS_2 = H_3C \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_3$. B. Durch Oxydation von 4.4-Bis-äthylmercapto-2.2.6-trimethyl-piperidin mit Permanganat in saurer Lösung (PAULY, B. 31, 3149). — Krystalle. F: 135° . Ziemlich schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Aceton, Benzol und heißem Alkohol.

7. 3-Oxo-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin, 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidon-(3) $C_8H_{15}ON = H_3C \text{---} CO \cdot (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_3$. B. Aus 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolin-carbonsäure-(3)-amid durch Erhitzen mit Kaliumhypobromit-Lösung (PAULY, BOEHM, B. 34, 2290; P., A. 323, 113). — Riecht ammoniakalisch, pyridin- und borneolähnlich. Kp₇₄₀: 175° (korr.). Flüchtig mit Wasser, Alkohol- und Ätherdampf. Mischbar mit den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lösung 3-Oxy-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin und 5-Amino-2.5-dimethyl-hexanol-(3). Gibt mit Quecksilberchlorid eine weiße Fällung. Das Hydrochlorid gibt bei der Einw. von Kaliumcyanid 3-Oxy-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3)-nitril. — $C_8H_{15}ON + HCl$.

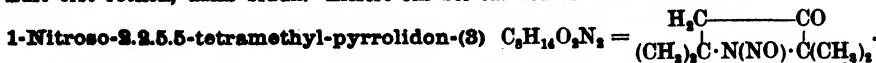
Hygroskopische Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_6H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 178°. — Pikrat $C_6H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 226° (unkorr.).



Prismen oder Tafeln (aus Aceton + Methanol). F: 172° (PAULY, BOEHM, B. 34, 2290; P., A. 323, 119). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol 3-Amino-2.2.5.5-tetramethyl-pyrrolidin.



1.2.2.5.5-Pentamethyl-pyrrolin-carbonsäure-(3)-amid durch Erwärmen mit Kaliumhypobromit-Lösung (PAULY, A. 323, 128). — Gelbliche, teilweise krystallinische Masse. Riecht ammoniakalisch-campherartig. F: 43°. Kp_{27} : 187—188°. Löslich in Wasser, mischbar mit organischen Lösungsmitteln in jedem Verhältnis. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft erst rötlich, dann braun. Liefert ein bei ca. 104° schmelzendes Oxim.



B. Aus 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidon-(3) und Natriumnitrit in verd. Salzsäure auf dem Wasserbad (PAULY, BOEHM, B. 34, 2290; P., A. 323, 116). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Methanol). F: 75,5—76°.

6. Oxo-Verbindungen $C_6H_{17}ON$.

1. **β . ϵ . ϵ -Trimethyl- ϵ -caprolactam**, „Pulenonisoxim“ $C_6H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ OC \text{---} NH \text{---} C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus dem Oxim des rechtsdrehenden Pulenons durch Einw. von Phosphoroxychlorid in Chloroform (WALLACH, KEMPE, A. 329, 100; C. 1902 I, 1294). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 96—97°. Kp_{27} : 145—150°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — Schwach basisch. Liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (D: 1,178) im Rohr auf 130° 2.5-Dimethyl-hepten-(2)-säure-(7).

2. **γ . γ . ϵ (oder α . γ . γ)-Trimethyl- ϵ -caprolactam vom Schmelzpunkt 116°** $C_6H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ | \\ OC \text{---} NH \text{---} CH \cdot CH_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \text{---} NH \text{---} CO \end{array}$. B. Entsteht neben einem niedrigerschlmelzenden Isomeren (s. u.) aus 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanoxim-(4) beim Erwärmen mit starker Schwefelsäure (WALLACH, A. 324, 107; C. 1904 II, 654; A. 346, 258). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 115—116°. — Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure auf 150° 6-Amino-4.4-dimethyl-heptansäure-(1) oder 6-Amino-2.4.4-trimethyl-hexansäure (W., A. 324, 108). — Physiologische Wirkung: JACOB, HAYASHI, SZUBINSKI, Ar. Pth. 50, 230. — $C_6H_{17}ON + HCl$ (W., A. 324, 108).

3. **γ . γ . ϵ (oder α . γ . γ)-Trimethyl- ϵ -caprolactam vom Schmelzpunkt 108°** $C_6H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ | \\ OC \text{---} NH \text{---} CH \cdot CH_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \\ H_2C \text{---} NH \text{---} CO \end{array}$. B. s. o. — F.: 106—108° (WALLACH, C. 1904 II, 654; A. 346, 258). Leichter löslich als das isomere Lactam.

4. **β . β . δ (oder β . δ . δ)-Trimethyl- ϵ -caprolactam vom Schmelzpunkt 112°**, Dihydroisophoron- α -isoxim $C_6H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \\ OC \text{---} NH \text{---} CH_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ OC \text{---} NH \text{---} CH_2 \end{array}$. B. Entsteht neben einem niedrigerschlmelzenden Isomeren aus dem Oxim des Dihydroisophorons durch Erwärmen mit starker Schwefelsäure (WALLACH, A. 346, 257; C. 1904 II, 654). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 111—112°.

5. **β . β . δ (oder β . δ . δ)-Trimethyl- ϵ -caprolactam vom Schmelzpunkt 84°**, Dihydroisophoron- β -isoxim $C_6H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \\ OC \text{---} NH \text{---} CH_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ | \\ OC \text{---} NH \text{---} CH_2 \end{array}$. B. s. o. — Krystalle (aus Ligroin + Äther). F: 82—84° (W.). Leichter löslich als das höherschmelzende Lactam.

6. 4-Oxo-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, 2.2.6.6-Tetramethyl-piperidon-(4), Triacetonamin $C_9H_{17}ON = \begin{matrix} H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$. B. Bei der Einw. von

Ammoniak auf Aceton in der Hitze (HEINTZ, A. 174, 144; 178, 305; vgl. SSOKOLOV, LATSCHINOW, B. 7, 1384). In guter Ausbeute bei längerem Kochen von Diacetonamin (Bd. IV, S. 322) mit Aceton (H., A. 178, 315). Beim Kochen von Triacetondiamin (Bd. IV, S. 325) oder salzsaurem Triacetondiamin mit Wasser (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2734; HEINTZ, A. 308, 348). Aus Phoron bei der Einw. von wäBr. Ammoniak (GUARESCHI, B. 28 Ref., 160). — Rhombische (v. FRITSCH, A. 178, 316) Tafeln mit 1 H₂O (aus wasserhaltigem Äther), Nadeln (aus wasserfreiem Äther). Riecht ammoniakalisch-campherähnlich (H., A. 174, 145). Schmilzt wasserfrei bei 34,6° (H., A. 178, 320), 34,9° (G.), wasserhaltig bei 58° (H., A. 178, 320). Bei rascher Destillation fast unzersetzt destillierbar (H., A. 178, 319). Kp: 205° (PAULY, B. 31, 3160). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H., A. 174, 145). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Imino- α -isobuttersäure- β -isovaleriansäure (Bd. IV, S. 426) und geringe Mengen β -Amino-isovaleriansäure (H., A. 198, 69). Gibt bei der elektrolitischen Reduktion in schwach alkal. Lösung (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95623; C. 1898 I, 647; *Frdl.* 5, 795), bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verd. Alkohol (H., A. 183, 303) oder besser in schwach salzsauer gehaltener Lösung (E. FISCHER, B. 17, 1789) Triacetonalkamin (S. 12) und eine bei ca. 180° schmelzende Verbindung (H., A. 183, 304; E. FISCHER, B. 17, 1792). Liefert bei der Einw. von Natriumdraht oder Natriumäthylat in Äther das Natriumsalz des Triacetonamins (gelblichweißes, hygrokopisches, zersetzliches Pulver) (MERCK, D. R. P. 119506, 121505; C. 1901 I, 922; II, 72; *Frdl.* 6, 1146, 1148). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 125–135° Diacetonamin, eine Verbindung $C_{11}H_{21}N$ (S. 250) und andere Produkte (H., A. 181, 72, 83). Bei der Einw. von Brom-Kaliumbromid-Lösung erhält man N-Brom-triacetonamin (S. 251) und das Perbromid des Triacetonamin-hydrobromids (s. u.) (PAULY, B. 31, 668). Beim Erhitzen mit Brom-Kaliumbromid in starker Bromwasserstoffsäure auf 80–90° erhält man das Hydrobromid des C.C-Dibrom-triacetonamins (S. 251) (P., B. 31, 670). Beim Erhitzen mit Äthyljodid in Äther auf 100° erhält man Äthylamin, Diäthylamin, Triäthylamin, Tetraäthylammoniumjodid, Dehydrotriacetonamin (Bd. XX, S. 180) und andere Produkte (H., A. 201, 91). Liefert bei der Einw. von Äthylmercaptan in alkoh. Salzsäure Triacetoninäthylsulfid (S. 43); reagiert analog mit Phenylmercaptan (P., B. 31, 3150). Gibt beim Behandeln mit Benzaldehyd in Chlorwasserstoff-Eisessig eine Verbindung $C_{11}H_{21}ONCl$ (S. 250.) (P., RICHTER, B. 41, 466). Liefert bei Behandlung mit Kaliumcyanid und verd. Salzsäure Triacetonamin-cyanhydrin (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 91122; *Frdl.* 4, 1216).

$C_9H_{17}ON + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther) (HEINTZ, A. 174, 152). Leicht löslich in Alkohol. — $C_9H_{17}ON + HBr + 2Br$. Unbeständige, gelbe Nadeln (aus Chloroform + Äther). Zersetzt sich bei 71–72° (PAULY, B. 31, 669). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Zerfällt bei mehrtägigem Aufbewahren an der Luft, rascher beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit Bromwasserstoffsäure in die Komponenten. Beim Erhitzen auf 80–90° erhält man das nicht näher beschriebene Hydrobromid des Triacetonamins und das Hydrobromid des C.C-Dibrom-triacetonamins (P., B. 31, 670; vgl. P., ROSSBACH, B. 32, 2000). — $2C_9H_{17}ON + H_2SO_4$. Prismen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (H., A. 178, 320). — $2C_9H_{17}ON + H_2CrO_4$. Gelbe Prismen. Zersetzt sich von 105° an (H., A. 198, 89). Löslich in Wasser, unlöslich in Äther. Geht beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser in das Dichromat über. — $2C_9H_{17}ON + H_2Cr_2O_7$. Orangerote Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H., A. 198, 87). — $C_9H_{17}ON + HNO_3$. Bläugelbe, rhombische (v. FRITSCH) Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol + Äther). Löslich in Wasser und Alkohol (H., A. 178, 321). — $2C_9H_{17}ON + 2HCl + PtCl_2 + 2H_2O$. Dunkelrote bis braunschwarze Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in alkoh. Salzsäure (H., A. 174, 151). — $2C_9H_{17}ON + 2HCl + PtCl_2 + 3H_2O$. Dunkelgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in alkoh. Salzsäure (H., A. 174, 147). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 9,6 Tle. des wasserfreien Salzes (H., A. 178, 331). — Neutrales Oxalat $2C_9H_{17}ON + C_2H_2O_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H., A. 178, 306). — Saures Oxalat $C_9H_{17}ON + C_2H_2O_4 + H_2O$. Triklone (v. FRITSCH) Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H., A. 178, 308). Gibt beim Kochen mit Alkohol das neutrale Oxalat und Oxalsäure. — Neutrales Tartrat $2C_9H_{17}ON + C_2H_2O_6 + ca. 1 H_2O$. Tafeln (aus Alkohol), Prismen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol (H., A. 178, 324). — $2C_9H_{17}ON + 2HSCN + Pt(SCN)_2$. Orange gelbe Krystalle. F: 185° (Zers.) (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* 39, 682). — Chloroplatinat aus Triacetonamin + Triacetonalkamin $C_9H_{17}ON + C_9H_{19}ON + 2HCl + PtCl_2$. Orangerote Tafeln (H., A. 183, 317). — Chloroplatinat aus Triacetonamin + Vinylidacetamin

$C_9H_{17}ON + C_6H_5ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (H., A. 178, 331; 189, 228). 100 Tle. Wasser lösen bei 14° 8 7 Tle. des wasserfreien Salzes (H., A. 178, 331).

Verbindung $C_{15}H_{23}N$. B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von Triacetamin mit rauchender Salzsäure auf 125–135° (HEINTZ, A. 181, 83). — $C_{15}H_{23}N + HCl$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Verbindung $C_{15}H_{23}ONCl$, vielleicht 2.2.6.6-Tetramethyl-3-[α -chlor-benzyl]-piperidon-(4) = $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot HC \cdot CO \cdot CH_3$. B. Das salzsaure Salz entsteht aus Triacetamin und Benzaldehyd in Chlorwasserstoff-Eisessig (PAULY, RICHTER, B. 41, 466). — Das salzsaure Salz wird durch Natronlauge in Triacetamin und Benzaldehyd gespalten; bei der Einw. von Soda-Lösung erhält man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 175° (unkorr.). — $C_{15}H_{23}ONCl + HCl$ (Nadeln aus Alkohol). F: 174° (unkorr.).

2.2.6.6-Tetramethyl-piperidon-(4)-oxim, Triacetamin-oxim $C_{15}H_{23}ON_2 = H_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 152–153° (HARRIES, B. 29, 523). $(CH_3)_3C \cdot NH \cdot C(CH_3)_3$. 1 g löst sich in 2,5–3 cm³ siedendem Alkohol.

1.2.2.6.6-Pentamethyl-piperidon-(4), N-Methyl-triacetamin $C_{10}H_{19}ON = H_2C \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Triacetamin durch Einw. von Methyljodid (Chem. Fabrik SCHERING, D.R.P. 91122; *Frdd.* 4, 1217). Aus Phoron bei der Einw. wäßr. Methylamin-Lösung (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* 29, 685; B. 28 Ref., 160). — Unangenehm riechende, gelbliche Flüssigkeit. Kp: 200° (Zers.). — $C_{10}H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln. — $2C_{10}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. — $2C_{10}H_{19}ON + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 137–139°. Löslich in Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in Äther.

1-Äthyl-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4), N-Äthyl-triacetamin $C_{11}H_{21}ON = H_2C \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Phoron bei der Einw. wäßr. Äthylamin-Lösung (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* 29, 686; B. 28 Ref., 160). — Flüssigkeit. — $2C_{11}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus Wasser). F: 157–158° (Zers.).

1-Allyl-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4), N-Allyl-triacetamin $C_{13}H_{21}ON = H_2C \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Phoron bei der Einw. wäßr. Allylamin-Lösung (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* 29, 688; B. 28 Ref., 160). — Flüssigkeit. — $2C_{13}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Tafeln oder Prismen. F: 148°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Benzyl-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4), N-Benzyl-triacetamin $C_{16}H_{23}ON = H_2C \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Phoron bei der Einw. wäßr. Benzylamin-Lösung (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* 29, 689; B. 28 Ref., 161). — $C_{16}H_{23}ON + HCl$. Tafeln oder Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 137–138°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{16}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 147–148° (Zers.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther.

1-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4), N-Oxy-triacetamin, Triacetonhydroxylamin $C_9H_{17}O_2N = H_2C \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 1 Mol Phoron bei der Einw. von 1 Mol Hydroxylamin in Gegenwart von 1 Mol Natriumäthylat in alkoh. Lösung (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2736). — Krystalle (aus Petroläther). F: 50–51° (H., L., B. 30, 232). Unzersetzbar destillierbar (H., L., B. 30, 232). Schwer löslich in kaltem Wasser; löslich in der Wärme in verd. Alkalien und Säuren; leicht löslich in konz. Säuren (H., L., B. 30, 232). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte, FEHLINGSche Lösung beim Kochen (H., L., B. 30, 232). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung eine Verbindung $C_9H_{17}O_2N$ (?) (S. 251) (H., L., B. 30, 2737). — Physiologische Wirkung: H., L., B. 30, 2737. — $C_9H_{17}O_2N + HI$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 180° (H., L., B. 30, 2736). Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther. — Oxalat. Prismen. F: 85°; leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (H., L., B. 30, 2736).

Verbindung $C_9H_{21}O_2N$ (?). B. Aus Triacetonhydroxylamin durch Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2737). — Blätter. F: 56° bis 57°. Kp: 225—235°. — $C_9H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser.

1-Benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4), Benzoyl-triacetonhydroxylamin $C_{16}H_{21}O_3N = \begin{array}{c} H_3C - CO - CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ (CH_3)_2C \cdot N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Durch Aufkochen von Triacetonhydroxylamin mit Benzoylchlorid (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 2736). — Nadeln (aus Petroläther). F: 117°. Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ligroin.

1-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4)-oxim, Triacetonhydroxylamin-oxim $C_9H_{19}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_3C \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ (CH_3)_2C \cdot N(OH) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. Krystalle (aus Petroläther). F: 126—127° (HARRIES, LEHMANN, B. 30, 232). Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien.

1-Brom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4), N-Brom-triacetonamin $C_9H_{19}ONBr = \begin{array}{c} H_3C - CO - CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ (CH_3)_2C \cdot NBr \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus 1 Mol Triacetonamin durch Einw. von $\frac{1}{2}$ Mol Brom in Kaliumbromid-Lösung (PAULY, B. 31, 668). — Krystalle (aus Petroläther). F: 44°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

1-Nitroso-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4), N-Nitroso-triacetonamin $C_9H_{19}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_3C - CO - CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ (CH_3)_2C \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus dem Hydrochlorid des Triacetonamins bei der Einw. von Alkalinitrit-Lösung (HEINTZ, A. 185, 3; 187, 233; FRANCHIMONT, FRIEDMANN, R. 24, 417). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 72—73°; D: 1,14 (H., A. 185, 6). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther; flüchtig mit Wasserdampf; sublimierbar (H., A. 185, 4, 6). — Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure Triacetonamin, eine Verbindung $C_9H_{19}ON$, und andere Produkte (H., A. 185, 9; 187, 238). Beim Erwärmen mit konz. Natronlauge erhält man Phoron (H., A. 185, 6; 187, 250).

3.5-Dibrom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4), C.C-Dibrom-triacetonamin $C_9H_{15}ONBr_2 = \begin{array}{c} BrHC \cdot CO \cdot CHBr \\ | \qquad \qquad | \\ (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. PAULY, ROSSBACH, B. 32, 2000. — B. Durch Erwärmen von 1 Mol Triacetonamin in starker Bromwasserstoffsäure mit 2 Mol Brom in Kaliumbromid-Lösung auf 80—90° (PAULY, B. 31, 670). Aus dem Perbromid des Triacetonamin-hydrobromids durch Erhitzen auf 80—90° (P., B. 31, 670). — Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich zwischen 140° und 150°; löslich in Chloroform, etwas löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; löslich in ca. 10 Tln. heißem Benzol (P.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Triacetonamin (P., R.). Liefert bei rascher Wasserdampfdestillation eine isomere Verbindung $C_9H_{15}ONBr_2$ (s. u.), bei längerem Kochen mit Wasser ein bromfreies, bei ca. 170° siedendes Öl (P.). Bei der Einw. von konz. Ammoniak erhält man 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolin-carbonsäure-(3)-amid (P.; P., R.); reagiert analog mit Methylamin, Benzylamin, Dimethylamin und Piperidin (P., R.; P., BOEHM, B. 33, 919). — $C_9H_{15}ONBr_2 + HBr$. Tafeln (aus Bromwasserstoffsäure). Zersetzt sich bei ca. 203° (P.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

Verbindung $C_9H_{15}ONBr_2$. B. Aus C.C-Dibrom-triacetonamin (s. o.) bei schneller Destillation mit Wasserdampf (PAULY, B. 31, 671). — Blaßmaragdgrüne, campherartig riechende Prismen (aus Petroläther). F: 60—61°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

7.5-Oxo-2.2-dimethyl-4-isopropyl-pyrrolidin, 2.2-Dimethyl-4-isopropylpyrrolidon-(5) $C_9H_{17}ON = \begin{array}{c} (CH_3)_2CH \cdot HC - CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$.

4.4'-Dibrom-2.2-dimethyl-4-isopropyl-pyrrolidon-(5), 4-Brom-2.2-dimethyl-4-[α-brom-isopropyl]-pyrrolidon-(5) $C_9H_{15}ONBr_2 = \begin{array}{c} (CH_3)_2CBr \cdot BrC - CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus 2.2-Dimethyl-4-isopropyliden-pyrrolidon-(5) durch Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, B. 36, 3368). — Prismen (aus Äther). F: 148°.

7. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{19}ON$.

1. *ε-Methyl-β-isopropyl-ε-caprolactam*, *β-Isopropyl-ε-δnantholactam*, „Tetrahydrocarvonisoxim“ $C_{10}H_{19}ON =$

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \qquad \qquad \qquad NH \qquad \qquad \qquad CH \cdot CH_2 \end{array}$$

a) Höherschmelzende Form, stabile Form. Zur Konstitution vgl. WALLACH, A. 323, 324. — B. Aus Tetrahydrocarvoxim durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure + Essigsäure (W., A. 312, 203). Aus der labilen Form (s. u.) durch Erhitzen auf 100–110° (W., A. 277, 136). — F: 104°; schwerer löslich als die labile Form; wird von heißer verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen (W., A. 277, 137). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure *ε*-Amino-β-isopropyl-δnantholactam (W., A. 312, 203; 323, 324). — Physiologisches Verhalten: JACOB, C. 1903 I, 1092; J. HAYASHI, SZUBINSKI, Ar. Pth. 50, 234; HAYASHI, Ar. Pth. 50, 253. — $C_{10}H_{19}ON + HCl$ Krystalle. Wird durch Wasser sofort zersetzt (W., A. 323, 325).

b) Niedrigerschmelzende Form, labile Form. B. Aus Tetrahydrocarvoxim durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (WALLACH, A. 277, 135). — Krystalle. F: 51–52°. Sehr leicht löslich. — Geht beim Erhitzen auf 100–110° in die stabile Form (s. o.) über.

2. *β-Methyl-ε-isopropyl-ε-caprolactam*, „Menthonisoxim“ $C_{10}H_{19}ON =$

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \qquad \qquad \qquad NH \qquad \qquad \qquad CH \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

a) [1-Menthon]-isoxim $C_{10}H_{19}ON =$

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \qquad \qquad \qquad NH \qquad \qquad \qquad CH \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$$

Zur Konstitution vgl. WALLACH, A. 312, 202; 329, 105. — B. Beim Behandeln von [1-Menthon]-oxim mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und nachfolgenden Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (W., A. 277, 156; BECKMANN, MEERLÄNDER, A. 289, 381). Durch Erwärmen von [1-Menthon]-oxim mit Essigsäureanhydrid und etwas Phosphorsäureanhydrid oder bequemer durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (W., A. 278, 304). Aus [P-Menthon]-oxim (Bd. VII, S. 42) durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 80–90° (MARTINE, A. ch. [8] 8, 122). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 119–120° (W., A. 277, 157; MA.), Kp: 295° (W., A. 277, 157). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Essigester (W., A. 277, 157; 278, 305). $[\alpha]_D^{20}$: —52,3° (Alkohol; p = 24) (W., A. 277, 157; vgl. B., M., A. 289, 383); $[\alpha]_D^{20}$: —55,6° (Alkohol; c = 4) (MA.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol eine Base $C_{10}H_{21}N$ (s. u.) und eine Oxyverbindung $C_{10}H_{21}ON$ (?) (s. u.) (W., A. 324, 301). Liefert mit 25%iger Salzsäure bei kurzem Erhitzen auf 160° oder bei längerem Kochen *ε*-Amino-β,γ-dimethyl-caprylsäure (W., A. 312, 197). Behandelt man [1-Menthon]-isoxim mit Phosphorpentachlorid in Chloroform, destilliert dann Chloroform und Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck ab und erwärmt den Rückstand auf 100°, so erhält man die Verbindung $C_{20}H_{39}N_2Cl$ (s. u.); bei stärkerem Erhitzen geht der Rückstand in Menthonitril (Bd. II, S. 456) über (W., A. 278, 305, 309). — Physiologisches Verhalten: JACOB, HAYASHI, SZUBINSKI, Ar. Pth. 50, 232; HAYASHI, Ar. Pth. 50, 249; J., C. 1903 I, 1092. — $C_{10}H_{19}ON + HCl$ Krystalle. F: 91° (B., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, etwas leichter löslich in Äther.

Base $C_{10}H_{21}N$. B. Durch Reduktion von [1-Menthon]-isoxim mit Natrium und Amylalkohol, neben einer Oxyverbindung $C_{10}H_{21}ON$ (?) (s. u.) (WALLACH, A. 324, 301). — Piperidinartig riechende Flüssigkeit. Kp: 200–205°. Flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{10}H_{21}N + HCl$. Fest (W.). — $2C_{10}H_{21}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 180° (W.).

Eine mit der vorangehenden Base wahrscheinlich identische Verbindung entsteht bei der Reduktion der Verbindung $C_{20}H_{39}N_2Cl$ (s. u.) mit Natrium und Amylalkohol, neben einer Base $C_{20}H_{39}N_2$ (?) (S. 253) (W., A. 324, 305).

Verbindung $C_{10}H_{21}ON = C_{10}H_{20}N(CH_3)_2 \cdot OH$. B. Das Jodid entsteht aus der Base $C_{10}H_{21}N$ (s. o.) durch Behandeln mit Methyljodid und Natronlauge (WALLACH, A. 324, 302). — Jodid $C_{10}H_{21}N \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 236°. — $C_{10}H_{21}N \cdot Cl + AuCl_3$. F: 114°.

Verbindung $C_{10}H_{21}ON$ (?). B. Durch Reduktion von [1-Menthon]-isoxim mit Natrium und Amylalkohol, neben der Base $C_{10}H_{21}N$ (s. o.) (WALLACH, A. 324, 303). — Kp: 140° bis 142°. — Physiologische Wirkung: JACOB, HAYASHI, SZUBINSKI, Ar. Pth. 50, 237; HAYASHI, Ar. Pth. 50, 252. — Das Benzoat $C_{17}H_{27}ON$ (?) schmilzt bei 109° (Krystalle aus Wasser; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin) (W.).

Base $C_{20}H_{39}N_2Cl$. B. Man behandelt [1-Menthon]-isoxim mit Phosphorpentachlorid in Chloroform, destilliert dann Chloroform und Phosphoroxychlorid unter vermindertem Druck ab und erwärmt den Rückstand auf 100° (WALLACH, A. 278, 306). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 59–60°; leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Methanol, etwas leichter in Alkohol; $[\alpha]_D^{20}$: —186,4° (Alkohol; p = 2,2) (W., A. 278, 306). — Geht beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in Menthonitril (Bd. II, S. 456) über (W., A. 278,

310). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol eine Base $C_{10}H_{21}N$ (S. 252) und eine Base $C_{10}H_{19}N_2$ (?) (s. u.) (W., A. 324, 305). — $C_{10}H_{21}N_2Cl + 2HCl$. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (W., A. 278, 307). — $C_{10}H_{21}N_2Cl + 2HI$. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser (W., A. 278, 307).

Base $C_{10}H_{19}N_2$ (?). B. Durch Reduktion der Base $C_{10}H_{21}N_2Cl$ (S. 252) mit Natrium und Amylalkohol, neben der Base $C_{10}H_{21}N$ (S. 252.) (WALLACH, A. 324, 306). — Kp_{18} : 203—204°. — $C_{10}H_{19}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich.

b) [d-Isomenthon]-isoxim $C_{10}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ OC - NH - CH \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$ (?). B.

Aus [d-Isomenthon]-oxim durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und nachfolgende Einw. von Wasser (BECKMANN, MEHLÄNDER, A. 289, 384). — Krystalle. F: 88°. Ist linksdrehend. — $C_{10}H_{19}ON + HCl$. Flüssig. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. Ist linksdrehend.

3. 4-Oxo-2,2-dimethyl-6-isopropyl-piperidin, 2,2-Dimethyl-6-isopropyl-piperidon-(4), Isobutyrdiacetonamin $C_{10}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B.

Aus dem Oxalat des Diacetonamins durch Kochen mit Isobutyraldehyd in Alkohol (KOH, WENZEL, M. 27, 984). — Kp_{25} : 115°. — $C_{10}H_{19}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle.

1-Nitroso-2,2-dimethyl-6-isopropyl-piperidon-(4), N-Nitroso-isobutyrdiacetonamin $C_{10}H_{19}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot HC \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus Isobutyrdiacetonamin und Kaliumnitrit in verd. Salzsäure (KOH, WENZEL, M. 27, 985). — Gelbe Spieße (aus Äther). F: 51—52°.

4. 6-Oxo-2,3-dimethyl-4-isopropyl-piperidin, 2,3-Dimethyl-4-isopropyl-piperidon-(6), „Thujamenthonisoxim“ $C_{10}H_{19}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \\ OC - NH - CH \cdot CH_2 \end{array}$.

Zur Konstitution vgl. WALLACH, A. 336, 279. — B. Aus Thujamenthonoxim durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Eisessig (W., A. 323, 355). — Nadeln (aus Wasser). F: 116—117° (W., A. 323, 356). Die aus verd. Methanol erhaltenen Krystalle schmelzen bei 99—100°; sie gehen durch Umkrystallisieren aus wasserfreiem Äther in die bei 116—117° schmelzende Form über (W., A. 323, 277). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in der Wärme Oxythujamenthonisoxim (Syst. No. 3239) (W., A. 336, 277). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol 2,3-Dimethyl-4-isopropyl-piperidin (WALLACH, A. 324, 289; 336, 280). — Physiologische Wirkung: JACOB, C. 1903 I, 1092; J., HAYASHI, SZUBINSKI, Ar. Pth. 50, 239; HAYASHI, Ar. Pth. 50, 260.

5. Lactam der α -Amino-caprinsäure $C_{10}H_{19}ON$. Zur Konstitution vgl. BLAISE, HOUILLON, C. r. 143, 362. — B. Aus α -Benzamino-caprinsäure beim Erhitzen im Vakuum (KRAFFT, B. 39, 2196). — Krystalle. F: 64—66°. Kp_0 : 200—205°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther. Löslich in warmer Alkalilauge.

8. 4-Oxo-2,2-dimethyl-6-isobutyl-piperidin, 2,2-Dimethyl-6-isobutyl-piperidon-(4), Isovalerdiacetonamin $C_{11}H_{21}ON = \begin{array}{c} H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Aus dem Oxalat des Diacetonamins durch Kochen

($(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$) mit Isovaleraldehyd in Alkohol (ANTRICK, A. 227, 367). — Nadeln (aus wasserfreiem Äther). F: 21—22° (A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser (A.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung die höherschmelzende Form des 4-Oxy-2,2-dimethyl-6-isobutyl-piperidins (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95623; C. 1898 I, 647; *Frdl.* 5, 795). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in schwach schwefelsaurer Lösung erhält man beide stereoisomere Formen des 4-Oxy-2,2-dimethyl-6-isobutyl-piperidins (Ch. F. SCH., D. R. P. 95622; C. 1898 I, 1048; *Frdl.* 5, 780). — Hydrobromid. Krystalle. F: 216°; leicht löslich in Alkohol und Wasser (A.). — $2C_{11}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen (aus sehr verd. Salzsäure). F: 205°; löslich in Alkohol und Wasser (A.). — Oxalat $2C_{11}H_{21}ON + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190° (Zers.); fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (A.).

Oxim $C_{11}H_{21}ON_2 = \begin{array}{c} H_3C \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. F: 121—122° (HARRIES, D. R. P. 99004; C. 1898 II, 1190; *Frdl.* 5, 782).

9. 4-Oxo-2.3.6-trimethyl-2.6-diäthyl-piperidin, 2.3.6-Trimethyl-2.6-diäthyl-piperidon-(4) $C_{11}H_{21}ON = \begin{matrix} & H_3C \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3 \\ & | \\ (C_2H_5)(CH_3)C \cdot NH \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \end{matrix}$ B. Bei der Einw.

von Ammoniak auf Methyläthylketon in alkoh. Lösung (TRAUBE, B. 41, 778; D. R. P. 200203; C. 1908 II, 553; *Frdl.* 9, 989). — Eigentümlich riechende Flüssigkeit. Kp: 247°; Kp₂₀: 157—159°. Mischbar mit Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung 4-Oxy-2.3.6-trimethyl-2.6-diäthyl-piperidin. — Hydrochlorid. F: 128°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Neutrales Sulfat. F: 188° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{21}ON + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 169—172° (Zers.). — Saures Oxalat. F: 183° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Neutrales Oxalat. Nadeln. Löslich in Wasser. — Pikrat. F: 166—166°.

10. 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-n-hexyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-n-hexyl-piperidon-(4), Önanthdiacetonamin $C_{13}H_{25}ON = \begin{matrix} & H_3C \cdot CO \cdot CH_3 \\ & | \\ CH_3 \cdot [CH_2]_6 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$

B. Durch Erhitzen des Oxalats des Diacetonamins mit Önanthol in Alkohol (ANTRICK, A. 227, 370). — Nadeln (aus Äther). F: 29,5°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser (A.). — Oxalat $2C_{13}H_{25}ON + C_2H_4O_4$. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei ca. 150° (A.). — Gibt bei elektrolytischer Reduktion in schwach alkalischer Lösung Önanthdiacetonalkamin (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95623; C. 1898 I, 647; *Frdl.* 5, 795).

2. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}ON$.

1. Oxo-Verbindungen C_4H_5ON .

1. 5-Oxo-Δ²-pyrrolin, Δ²-Pyrrolon-(5) $C_4H_5ON = \begin{matrix} H_3C & \text{---} & CH \\ | & & | \\ OC & \cdot NH \cdot & CH \end{matrix}$

5-[Carbäthoxy-imino]-Δ²-pyrrolin bzw. 2-[Carbäthoxy-amino]-pyrrol, α-Pyrpyl-urethan $C_7H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix} H_3C & \text{---} & CH \\ | & & | \\ C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot N \cdot C \cdot NH \cdot CH \end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix} HC & \text{---} & CH \\ | & & | \\ C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot NH \cdot CH \end{matrix}$ B. Bei längerem Kochen von Pyrrol-α-carbonsäure-azid (Syst. No. 3246) mit Alkohol (PICCINI, SALMONI, G. 39 I, 250; R. A. L. [5] 9 I, 360). — Nadeln (aus Petroläther). F: 55—56°. Löst sich in verd. Salzsäure, ohne sich bei kurzer Einw. zu verändern. — Verwandelt sich beim Aufbewahren oder bei Einw. von sauren Dämpfen in eine rote Masse. Die salzsaure Lösung gibt mit salpetriger Säure ein farbloses Nitrosoderivat, das sich bei 200—210° zersetzt, ohne zu schmelzen. Beim Kochen mit konz. Alkalilauge oder Erdalkalilauge entstehen unter Ammoniak-Entwicklung Harze. Verharzt auch beim Erhitzen mit Ammoniak auf 120°. Mit konz. Salzsäure erhält man beim Erhitzen im Rohr auf 100° neben anderen Verbindungen eine feste, sauer reagierende Substanz. Liefert mit Essigsäureanhydrid beim Erwärmen auf 50—60° ein Acetylderivat.

1-Phenyl-2.3-dichlor-Δ²-pyrrolon-(5)-anil $C_{16}H_{11}N_2Cl_2 = \begin{matrix} H_3C & \text{---} & CCl \\ | & & | \\ C_6H_5 \cdot N \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot CCl \end{matrix}$

Vgl. Bd. XII, S. 481 Anm.

2. 2-Oxo-Δ²-pyrrolin, Δ²-Pyrrolon-(2) $C_4H_5ON = \begin{matrix} HC & \text{---} & CH \\ | & & | \\ H_3C \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$

3.4.5.5-Tetrachlor-Δ²-pyrrolon-(2) („Dichlormaleinimididichlorid“) $C_4HONCl_4 = \begin{matrix} ClC & \text{---} & CCl \\ | & & | \\ ClC \cdot NH \cdot CO \end{matrix}$ B. Beim Erhitzen von Dichlormaleinsäure-imid mit Phosphorpentachlorid auf 160° (ANSCHÜTZ, SCHROETER, A. 295, 79). Neben 2.2.3.4.5-Pentachlor-pyrrolenin (Bd. XX, S. 167) bei der Einw. von 4 Mol Phosphorpentachlorid auf 1 Mol Succinimid (Syst. No. 3201) in Chloroform (A., SCH., A. 295, 87). — Prismen (aus Äther oder Benzol). F: 147—148°. — Wird durch Spuren von Feuchtigkeit oder durch Alkohole in Dichlormaleinsäure-imid zurückverwandelt. Gibt beim Erhitzen mit Phenol in Xylol auf 70—80° 3.4-Dichlor-2.2-diphenoxy-5-oxo-Δ²-pyrrolin (Syst. No. 3202). Mit Anilin in Äther entsteht 3.4-Dichlor-5-oxo-2-phenylimino-Δ²-pyrrolin.

1-Phenyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^3 -pyrrolon-(2) („Dichlormaleinanildichlorid“)

$C_{10}H_5ONCl_4 = \begin{array}{c} ClC \equiv CCl \\ | \\ Cl_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ B. Neben 1-Phenyl-2.3.4.5-tetrachlor-pyrrol (Bd. XX, S. 167) bei langsamem Erwärmen von 1 Mol Succinanil mit 4 Mol Phosphorpentachlorid auf 130° (ANSCHÜTZ, BEAVIS, A. 263, 158; 295, 29). Beim Erhitzen von Dichlormaleinsäureanil mit Phosphorpentachlorid auf 300° (A., B., A. 295, 32). — Prismen (aus Petroläther oder Eisessig). F: 123–124°; Kp., u.: 179°; sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff (A., B., A. 263, 159). — Geht beim Kochen mit Wasser in Dichlormaleinsäure-anil über (A., B., A. 263, 159). Liefert bei der Reduktion mit Eisessig und Zinkstaub Succinanil, mit Natriumamalgam in Eisessig + Äther N-Phenyl- α -pyrrolidon (A., B., A. 295, 39). Beim Behandeln mit Methanol bzw. Alkohol entstehen 1-Phenyl-3.4-dichlor-2.2-dimethoxy-5-oxo- Δ^3 -pyrrolin bzw. 1-Phenyl-3.4-dichlor-2.2-diäthoxy-5-oxo- Δ^3 -pyrrolin (Syst. No. 3202) (A., B., A. 263, 161). Bei der Einw. von Anilin in Chloroform erhält man 1-Phenyl-3.4-dichlor-5-oxo-2-phenylimino- Δ^3 -pyrrolin (A., B., A. 295, 34).

1-p-Tolyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^3 -pyrrolon-(2) $C_{11}H_7ONCl_4 =$

$\begin{array}{c} ClC \equiv CCl \\ | \\ Cl_2C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$ B. Aus N-p-Tolyl-succinimid und 4 Mol Phosphorpentachlorid bei langsamem Erhitzen auf 120°, neben einer phosphorhaltigen Verbindung (ANSCHÜTZ, GUENTHER, A. 295, 44). — Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (HARTMANN; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 402). F: 156°. Kp., s.: 205°. 1 Tl. löst sich in 40 Tln. Äther. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Eisessig und Schwefelkohlenstoff. — Spaltet beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol Chlorwasserstoff ab unter Rückbildung der Ausgangsverbindung. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Äther + Eisessig entsteht N-p-Tolyl- α -pyrrolidon (S. 237). Reagiert mit Alkoholen und Basen wie 1-Phenyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^3 -pyrrolon-(2) (s. o.).

2. 2(oder5)-Oxo-3-methyl- Δ^3 -pyrrolin, 3-Methyl- Δ^3 -pyrrolon-(2oder5)

$C_5H_7ON = \begin{array}{c} HC \equiv C \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CO \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} HC \equiv C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CH_3 \end{array}$

1-Phenyl-3-methyl- Δ^3 -pyrrolon-(2 oder 5) $C_{11}H_{11}ON = \begin{array}{c} HC \equiv C \cdot CH_3 \\ | \\ H_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} HC \equiv C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_3 \end{array}$ B. Bei der Reduktion von „Chlorcitraconanildichlorid“ (s. u.) mit 3%igem Natriumamalgam in Äther + Eisessig (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, A. 295, 64). — Nadeln (aus Wasser). F: 97–97,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — Wird beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 100° zum Teil zu γ -Anilino- α (oder β)-methyl-crotonsäure (Bd. XII, S. 500) aufgespalten.

1-Phenyl-4.5.5 (oder 2.2.4)-trichlor-3-methyl- Δ^3 -pyrrolon-(2 oder 5) („Chlorcitraconanildichlorid“)

$C_{11}H_9ONCl_3 = \begin{array}{c} ClC \equiv C \cdot CH_3 \\ | \\ Cl_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} ClC \equiv C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CCl_2 \end{array}$

B. Beim Erhitzen von 1 Mol Citraconanil mit 2 Mol Phosphorpentachlorid (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, A. 295, 56). — Prismen (aus Äther). F: 103°. Zersetzt sich beim Destillieren. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Äther + Eisessig die vorangehende Verbindung. Gibt mit Ammoniak in Alkohol + Äther das Monoimid des Chlorcitraconsäure-anils. Beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol wird Chlorwasserstoff abgespalten unter Bildung von Chlorcitraconsäure-anil. Mit Methanol entsteht [Chlorcitraconsäure-anil]-mono-monomethylacetal (Syst. No. 3202).

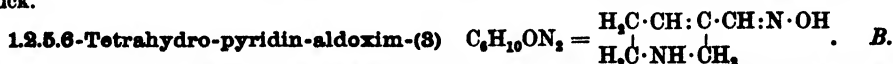
3. Oxo-Verbindungen C_6H_7ON .

1. 3¹-Oxo-3-methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, 3-Formyl- Δ^3 -piperidin,

1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3) $C_6H_7ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH : C \cdot CHO \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_3 \end{array}$ B. Das

Hydrochlorid entsteht aus Bis- $[\gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin (Bd. IV, S. 313) oder 4-Chlorpiperidin-aldehyd-(3)-diacetalen beim Behandeln mit rauchender Salzsäure (WOHL, HERZBERG, LOSANITSCH, B. 38, 4162; W., L., B. 40, 4687, 4692). — Die freie Base wurde nicht rein erhalten. — $C_6H_7ON + HCl$ (W., L.). Nadeln (aus feuchtem Aceton oder Alkohol). F: 144° bis 145° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther und trockenem Aceton.

Polymerer 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3) $(C_6H_9ON)_x$. *B.* Man setzt salzsauren 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3) mit Diäthylamin unter Eiskühlung um, destilliert das Diäthylamin unterhalb 30° ab, löst den Rückstand in Chloroform und fällt fraktioniert mit Äther (WOHL, LOSANITSCH, *B.* 40, 4689). — Schwach gelbliches, amorphes Produkt. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Methylalkohol. Gibt mit wenig Wasser eine stark alkal. Lösung, die Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung reduziert. Liefert mit Salzsäure den salzsauren 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3) zurück.

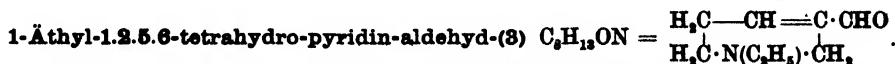


Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3) und Hydroxylamin-hydrochlorid in Wasser (WOHL, LOSANITSCH, *B.* 40, 4688). — Krystalle (aus Wasser). *F:* $144,5-145,5^\circ$ (korr.); sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aceton, Benzol und kaltem Wasser, sehr schwer in Äther und Ligroin (W., L.). — Das Hydrochlorid gibt mit Thionylchlorid unter Kühlung 4-Chlor-3-cyan-piperidin-hydrochlorid (W., L., *B.* 40, 4699). — $C_6H_{10}ON_2 + HCl$ (W., L., *B.* 40, 4688). Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 252° (korr.). Leicht löslich in Wasser und heißem verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther und Alkohol.

1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3)-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{12}H_{14}O_2N_4 = H_2C \cdot CH : C \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus rohem, salzsaurem $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$ 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3) beim Behandeln mit 4-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in Wasser (WOHL, HERZBERG, LOSANITSCH, *B.* 38, 4163). — $C_{12}H_{14}O_2N_4 + HCl$. Rotgelbe, hygroscopische Krystalle. Sintert bei $173,5^\circ$; *F:* 251° (Zers.).

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3), Arecaidinaldehyd $C_7H_{11}ON = H_2C \cdot CH = C \cdot CHO$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von rauchender Salzsäure $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2$ auf Methyl-bis- $[\gamma, \gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin (WOHL, JOHNSON, *B.* 40, 4714) oder beim Eindampfen der wäßr. Lösung von Methyl-tris- $[\gamma, \gamma$ -diäthoxy-propyl]-ammoniumchlorid mit wenig Salzsäure im Vakuum bei 50° unter Abspaltung von Acrolein (W., GROSSE, *B.* 40, 4720). Das Hydrochlorid bildet sich auch bei der hydrolytischen Spaltung von 1-Methyl-4-chlor-piperidin-aldehyd-(3)-diäthylacetal mit Salzsäure (W., LOSANITSCH, *B.* 40, 4693). — Flüssigkeit von aminartigem, betäubendem Geruch. *Kp.*_{0,17}: $40-43^\circ$ (W., G.). Mischt sich mit Wasser und allen organischen Lösungsmitteln (W., G.). Wird nach kurzer Zeit hellgrün, rot, schließlich dunkelbraun und fest (W., G.). Das Hydrochlorid gibt mit Phenol oder β -Naphthol und konz. Schwefelsäure rotbraune Färbungen (W., J.). — $C_7H_{11}ON + HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). *F:* $194,5^\circ$ (korr.) (W., J.). Leicht löslich in Wasser unter starker Abkühlung, löslich in heißem verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Aceton (W., J.).

1-Methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldoxim-(3) $C_7H_{11}ON_2 = H_2C \cdot CH = C \cdot CH : N \cdot OH$. Nur als Hydrochlorid isoliert. — $C_7H_{11}ON_2 + HCl$. Nadeln $H_2C \cdot N(CH_3) \cdot CH_2$ (aus verd. Alkohol). *F:* $249,5^\circ$ (korr.) (WOHL, JOHNSON, *B.* 40, 4715). Leicht löslich in Wasser und heißem verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton. Liefert mit Thionylchlorid unter Eiskühlung 1-Methyl-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-hydrochlorid.



B. Das Hydrochlorid entsteht aus Äthyl-bis- $[\gamma, \gamma$ -diäthoxy-propyl]-amin beim Behandeln mit rauchender Salzsäure unter Kühlung (WOHL, HERZBERG, LOSANITSCH, *B.* 38, 4165). — Flüssigkeit von aminartigem und betäubendem Geruch. *Kp.*_{0,05}: $52-54^\circ$ (W., L., *B.* 38, 4170). Mischt sich mit Wasser und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (W., L.). — Färbt sich bald gelb, dann rot und geht nach einigen Tagen in eine dunkle feste Masse über (W., L.). Verharzt bei der Einw. von Kaliumhydroxyd (W., L.). Liefert mit alkoh. Salzsäure 1-Äthyl-4-chlor-piperidin-aldehyd-(3)-diäthylacetal (W., H., L.). Das Hydrochlorid gibt mit Phenol oder β -Naphthol und konz. Schwefelsäure rotbraune Färbungen (W., H., L.). — $C_8H_{13}ON + HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol). *F:* 208° (korr.) (W., H., L.). Leicht löslich in Wasser unter starker Abkühlung; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Aceton und Benzol (W., H., L.). — $2C_8H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Würfel. *F:* 190° (Zers.) (W., H., L.).

1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldoxim-(3) $C_8H_{11}ON_2 = H_2C-CH=C \cdot CH:N \cdot OH$. Schuppen (aus Benzol). F: 134° (korr.) (WOHL, HERZBERG, LOSANITSCH, B. 38, 4167). Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol und Äther, schwerer in heißem Wasser und in Petroläther (W., H., L.). — Liefert bei der Reduktion mit siedendem Alkohol und Natrium 1-Äthyl-3-aminomethyl-piperidin (W., L., B. 40, 4726). Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Thionylchlorid unter Kühlung 1-Äthyl-3-cyan-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-hydrochlorid (W., H., L.). — $C_8H_{11}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus verd. Alkohol), F: 248—249° (korr.); löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton (W., H., L.).

Acetylderivat $C_{10}H_{13}O_2N_2 = H_2C-CH=C \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von salzsaurem 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldoxim-(3) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WOHL, HERZBERG, LOSANITSCH, B. 38, 4167). — $K_{p_{0.1}}$: 102—105°. Mischt sich mit Wasser, Alkohol, Aceton, Äther und Essigester, nicht mit Benzol und Petroläther.

1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3)-[4-nitro-phenylhydrazon] $C_{14}H_{15}O_2N_4 = H_2C-CH=C \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Das Hydrochlorid entsteht aus salzsaurem 1-Äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3) und 4-Nitro-phenylhydrazin-hydrochlorid in Wasser (WOHL, HERZBERG, LOSANITSCH, B. 38, 4166). — $C_{14}H_{15}O_2N_4 + HCl$. Rotgelbe, hygroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 263° (Zers.).

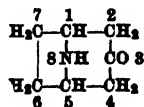
1-Benzoyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3) $C_{13}H_{13}O_2N = H_2C-CH=C \cdot CHO$. B. Man gibt zu Bis-[γ,γ -diäthoxy-propyl]-amin in Gegenwart von Pyridin oder Kaliumcarbonat allmählich Benzoylchlorid unter Kühlung und erwärmt das Reaktionsgemisch mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (WOHL, LOSANITSCH, B. 40, 4693). Bei der Hydrolyse von 1-Benzoyl-4-chlor-piperidin-aldehyd-(3)-diäthylacetal mit Salzsäure (W., L.). — Krystalle (aus Wasser oder Ligroin). F: 90,5—91,5°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther.

1-[3-Nitro-benzoyl]-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin-aldehyd-(3) $C_{13}H_{11}O_4N_4 = H_2C-CH=C \cdot CHO$. B. Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid und Pyridin auf 1-Benzoyl-4-chlor-piperidin-aldehyd-(3)-diäthylacetal und Behandlung des Reaktionsprodukts mit rauchender Salzsäure (WOHL, LOSANITSCH, B. 40, 4694). — Prismen (aus Aceton). F: 161—162° (korr.). Unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Petroläther und Tetrachlorkohlenstoff, löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform. Löst sich in starker Salzsäure. — Bei Einw. von Bromwasserstoffsäure im Rohr bei Zimmertemperatur entsteht ein unbeständiges, bromhaltiges Produkt. Gibt kein Acetal.

2. 2-Oxo-3.3-dimethyl- Δ^4 -pyrrolin, 3.3-Dimethyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) $C_6H_9ON = \begin{array}{c} HC-CH(CH_3)_2 \\ | \\ HC \cdot NH \cdot CO \end{array}$.

1-Phenyl-4.5-dichlor-3.3-dimethyl- Δ^4 -pyrrolon-(2) $C_{11}H_{11}ONCl_2 = ClC-CH(CH_3)_2$. B. Aus 1-Phenyl-4.4.5.5-tetrachlor-3.3-dimethyl-pyrrolidon-(2) beim Behandeln mit Natriumamalgam in Eisessig + Äther oder bei längerem Erhitzen mit Quecksilberdiphenyl in Benzol auf 170—180° (ANSCHÜTZ, SCHROETER, A. 295, 72). — Krystalle (aus Xylol). F: 99°. Unlöslich in Wasser. — Geht beim Aufbewahren an feuchter Luft oder besser beim Erwärmen mit Eisessig in α' -Chlor- α,α -dimethyl-bernsteinsäure-anil (Syst. No. 3201) über. Bei langsamem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 80—90° erhält man die Ausgangsverbindung zurück.

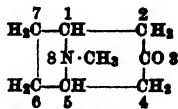
4. 3-Oxo-nortropan, Nortropanon-(3), Nortropinon $C_7H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Nortropinsalz der Nortropin-N-carbonsäure (S. 37) oder Pseudonortropin bei der Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure bei 55—65° (WILLSTÄTER, B. 29, 1581, 1638; D. R. P. 89999; C. 1897 I, 352; *Frdl.* 4, 1213). — Basisch riechende, hygroskopische



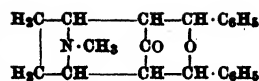
Nadeln und Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 69—70°; ist mit Wasserdampf flüchtig; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, leicht in Äther, sehr schwer in Ligroin (W., B. 29, 1581). — Reagiert stark alkalisch; zersetzt sich beim Destillieren unter Ammoniakabspaltung (W., B. 29, 1581). Das Nortropinonsalz der Nortropinon-N-carbonsäure (S. 260) liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol Pseudonortropin (W., B. 29, 1637). Bei Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid in Wasser entsteht N-Nitroso-nortropinon (S. 260.) (W., B. 29, 1583). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die äther. Lösung erhält man das Nortropinonsalz der Nortropinon-N-carbonsäure (S. 260) (W., B. 29, 1581). Nortropinon gibt mit Phosphormolybdänsäure eine hellgrünlichgelbe, flockige Fällung (W., B. 29, 1582). — Salze: W., B. 29, 1582. — $C_7H_{11}ON + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 201° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $C_7H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 168° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — $2C_7H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 200°. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_7H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Hellgelbe Prismen. F: 159—160°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in siedendem Alkohol.

Oxim $C_7H_{11}ON_2 = HNC_7H_{10}:N \cdot OH$. Mikroskopische Blättchen (aus Wasser). F: 181° bis 182° (WILLSTÄTTER, B. 29, 1583). Äußerst leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, kaltem Benzol, Essigester und Aceton.

Tropanon-(3), Tropinon $C_8H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WILLSTÄTTER, B. 31, 1540. — B. Bei der Oxydation von 1,5 Mol Tropin oder Pseudotropin (S. 38) mit 1 Mol Chromsäure in Eisessig bei 60—70° (W., B. 29, 396, 947; D. R. P. 89597; *Frdl.* 4, 1212) oder von Tropin mit Chromsäure in Schwefelsäure bei 50—55° (CIAMICIAN, SILBER, B. 29, 490). Aus Tropin oder Pseudotropin bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat bei 10—12° (W., B. 33, 1169; MEROX, D. R. P. 117628; C. 1901 I, 429; *Frdl.* 6, 1144) oder mit Bleidioxyd bei 60—70° (W., B. 33, 1170; M., D. R. P. 117629; C. 1901 I, 429; *Frdl.* 6, 1145) oder in alkal. Lösung mit Kaliumferri-cyanid bei mäßiger Wärme (M., D. R. P. 117630; C. 1901 I, 429; *Frdl.* 6, 1145). Bei der elektrolitischen Oxydation von Tropin an einer Bleianode in Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat-Lösung (M., D. R. P. 118607; C. 1901 I, 712; *Frdl.* 6, 1146; vgl. M., D. R. P. 128855; C. 1902 I, 609; *Frdl.* 6, 1150). Bei vorsichtiger Oxydation von l-Ekgonin, am besten mit überschüssiger Chromsäure in verd. Schwefelsäure bei 60°, und anschließendem Kochen mit Schwefelsäure (W., MÜLLER, B. 31, 2667; W., BODE, B. 33, 415). — Nadeln (aus Petrol-äther) (C., S.). Besitzt basischen Geruch (W., B. 29, 397). F: 42° (W., B. 29, 946; C., S.). Kp_{75} : 113°; Kp_{40} : 125° (W., B. 30, 2711 Anm. 1); Kp_{714} : 224—225° (korr.) (W., B. 29, 397). Zerflüchtig (C., S.). Ist bei gewöhnlicher Temperatur merklich flüchtig; sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; reagiert alkalisch (W., B. 29, 397). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure Tropinsäure (Syst. No. 3274) (W., B. 29, 398). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol oder mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung Pseudotropin (W., B. 29, 941). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) (W., IGLAUER, B. 33, 1174) oder bei der elektrolitischen Reduktion an einer Bleikathode in verd. Schwefelsäure (M., D. R. P. 115517; C. 1900 II, 1168; *Frdl.* 6, 1149; vgl. M., D. R. P. 128855; C. 1902 I, 609; *Frdl.* 6, 1150; W., VERAGUTH, B. 33, 1985 Anm. 1) entstehen Tropin, Pseudotropin, Tropan und andere Produkte. Bei der elektrolitischen Reduktion in alkal. Lösung entsteht hauptsächlich Tropin (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 96362; C. 1898 I, 1251; *Frdl.* 5, 796; vgl. M., D. R. P. 115517). Verkohlt bei Einw. von unverd. Brom; das Hydrobromid gibt mit Bromdampf x.x.x.x-Tetrabrom-tropinon (W., B. 29, 2228). Wird durch Einw. von überschüssigem Alkalimetall in wasserfreien Lösungsmitteln (Äther, Benzol) sowie beim Eintragen in geschmolzenes Ätzkali oder Ätznatron in Alkalisalze umgewandelt (W., BODE, B. 33, 412; M., D. R. P. 119506; C. 1901 I, 922; *Frdl.* 6, 1146). Die trockne Äther- oder Benzol-Lösung gibt mit Alkaliäthylat oder mit konzentrierter alkoholischer Alkaliäthylat-Lösung das entsprechende Alkalisalz (M., D. R. P. 121505; C. 1901 II, 72; *Frdl.* 6, 1148). Bei längerer Einw. von Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd auf äther. Lösungen von Tropinon bilden sich außer den Alkalisalzen des Tropinons Salze mehrerer Carbonsäuren der Pyrrolidinreihe, darunter inaktive Tropinsäure (W., B. 33, 414). Liefert in wasserfreiem Äther bei gleichzeitiger Einw. von Natrium und Kohlendioxyd Natriumsalze von Tropinoncarbonsäuren, die bei der Reduktion mit Natriumamalgam und verd. Salzsäure unter Kühlung dl-Pseudoekgonin, dl-Ekgonin und andere Produkte geben (W., B., B. 34, 1458; A. 336, 50; W., WOLFE, MÄDER, A. 434 [1923], 134). Beim Behandeln von Tropinon mit Isoamylnitrit und Chlorwasserstoff in Eisessig entsteht das 2.4-Dioxim des Tropantrions-(2.3.4) (Syst. No. 3237) (W., B. 30, 2685, 2698). Tropinon gibt mit Benzaldehyd bei Einw. von verd. Natronlauge oder besser von Chlorwasserstoff 2.4-Dibenzal-tropanon-(3) (bzw. dessen Hydrochlorid) (W., B. 30, 731, 2681, 2716), bei



Anwendung von Natriumäthylat als Kondensationsmittel neben 2,4-Dibenzal-tropanon-(3) eine Verbindung $C_{22}H_{22}O_2N$ (Syst. No. 4284) der nebenstehenden Formel als Hauptprodukt (W., B. 30, 2681, 2718). Bei der Kondensation von Tropinon mit Furfurol in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther erhält man 2,4-Difurfuryliden-tropinon (Syst. No. 4444) (W., B. 30, 2682, 2715). Mit Amylformiat in Äther bezw. mit Essigsäureäthylester ohne Lösungsmittel bildet sich bei Einw. von Natriumäthylat unter Kühlung 2-Oxymethylen-tropinon (Syst. No. 3202) bezw. 2-Acetyl-tropinon (Syst. No. 3202) (WILLSTÄTTER, IGLAUER, B. 33, 361). Bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester auf Tropinon in alkoh. Natriumäthylat-Lösung entstehen Tropanon-(3)-oxalylsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 3367) und wenig Tropanon-(3)-dioxalylsäure-(2,4)-diäthylester (Syst. No. 3369) (W., B. 30, 2684, 2710). Gibt mit Benzoldiazoniumchlorid-Lösung und Natriumacetat in Essigsäure unter Eis-Kochsalz-Kühlung das 2,4-Bis-phenylhydrazon des Tropantrions-(2,3,4) (Syst. No. 3237) (W., B. 30, 2687, 2708). — Fällt aus Silbernitrat-Lösung Silberoxyd aus, das beim Erwärmen unter Spiegelbildung reduziert wird (W., B. 29, 398). Verhalten gegen andere Alkaloid-Reagenzien: W.



$\text{NaC}_8\text{H}_7\text{ON}$. Nicht rein isoliert. Gelbliches Pulver; unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin; löst sich in Wasser unter Rückbildung von Tropinon; zersetzt sich an der Luft (WILLSTÄTTER, B. 33, 412; MEROX, D. R. P. 119506; C. 1901 I, 922; *Frdl.* 6, 1147). — $\text{KC}_8\text{H}_7\text{ON}$. Gelbliches Pulver (W., B. 33, 412). Löslich in Äther (M., D. R. P. 119506). — $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON} + \text{HCl}$. Glänzende Prismen (aus Alkohol). F: ca. 188–189° (Zers.) (W., B. 29, 398). Sehr leicht löslich in Wasser und warmem Alkohol, unlöslich in Äther. — $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$. Schwefelgelbe, mikroskopische Prismen (aus verd. Salzsäure) (W., B. 29, 399). F: ca. 163° (Zers.) (CIAMICIAN, SILBER, B. 29, 491; vgl. W.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, zersetzt sich häufig beim Kochen in Wasser (W.). — $2\text{C}_8\text{H}_7\text{ON} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Orangerote Prismen. F: 191–192° (Zers.) (W., B. 29, 399). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.); sehr schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Äther (W., B. 29, 398). Schmilzt nach BARROWCLIFF, TUTIN (*Soc.* 95, 1973) je nach der Art des Erhitzens zwischen 210° und 250°. — [d-Campher]- β -sulfonat $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON} + \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S}$. Krystalle (aus trockenem Essigester). F: 216° (Zers.) (B., T.). — $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON} + \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Blättchen (aus feuchtem Essigester). Prismen (aus Essigester + verd. Alkohol) (B., T.).

Tropinon-oxim $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{NC}_6\text{H}_9\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$. Prismen (aus Ligroin). F: 111° bis 112° (WILLSTÄTTER, B. 29, 400, 947), 115–116° (CIAMICIAN, SILBER, B. 29, 491). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, warmem Aceton und Essigester (W., B. 29, 400). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol Pseudotropylamin, mit Natriumamalgam in Alkohol + Eisessig dagegen Tropylamin (W., MÜLLER, B. 31, 1208). Durch Behandlung mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure wird Tropinon zurückgebildet (W., M., B. 31, 1205). — $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_2 + \text{HCl}$. Prismen (aus Alkohol). F: 242° (Zers.); leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (W., B. 29, 400).

Tropinon-semicarbazon $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_2 = \text{CH}_2\cdot\text{NC}_6\text{H}_9\cdot\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$. Täfelchen (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 212–213° (WILLSTÄTTER, IGLAUER, B. 33, 365). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, kaltem Methanol und Chloroform, sehr schwer in Äther.

Tropinon-hydroxymethylat $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N} = (\text{HO})(\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_9\cdot\text{O}$. B. Das Jodid entsteht aus Tropinon und Methyljodid in Alkohol oder Methanol (WILLSTÄTTER, B. 29, 401; CIAMICIAN, SILBER, B. 29, 492). — Beim Behandeln des Jodids mit Silberoxyd in Wasser und Verkothen der entstandenen Lösung erhält man 2^{1,2}-Dihydrobenzaldehyd und Dimethylamin (W.). Dieselbe Spaltung tritt ein bei Einw. von siedender Natriumdicarbonat-Lösung (W.; C., S.). Das Jodid gibt mit Benzoylchlorid und Natronlauge 3-Benzoyloxy-tropen-(2)-jodmethylat (S. 43) (RABE, SCHNEIDER, B. 41, 877). — Jodid $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}\cdot\text{I}$. Krystalle (aus Wasser). F: 263–265° (Zers.) (W.), 273–275° (R., SCH., B. 41, 877 Anm. 1). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (W.). Löslichkeit in Wasser: R., SCH. Sehr leicht löslich in verd. Alkalien (R., SCH.). — $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$. Gelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 205–206° (W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol und kaltem Wasser.

Hydroxymethylat des Tropinon-oxims $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{HO})(\text{CH}_2)_2\text{NC}_6\text{H}_9\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$. B. Das Jodid entsteht aus dem Oxim und Methyljodid (WILLSTÄTTER, B. 29, 400). — Jodid $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_2\cdot\text{I}$. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 236° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol und Methanol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin. Zersetzt sich nicht beim Aufkochen in alkal. Lösung. — $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_2\cdot\text{Cl} + \text{AuCl}_3$. Hellgelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 182° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol, leichter in Salzsäure.

N-Benzoyl-nortropinon $C_{14}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel.
$$\begin{array}{c} H_3C-CH-CH_3 \\ | \quad \quad | \\ N \cdot CO \cdot C_6H_5 \quad CO \\ | \quad \quad | \\ H_3C-CH-CH_3 \end{array}$$
 B. Aus Nortropinon, Benzoylchlorid und Natronlauge (WILLSTÄTTER, B. 29, 1584). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin. Ist in kaltem und heißem Wasser leichter löslich als in warmem.

Oxim $C_{14}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_7H_{10} \cdot N \cdot OH$. B. Aus N-Benzoyl-nortropinon und Hydroxylamin in alkal. Lösung (WILLSTÄTTER, B. 29, 1584). — Krystaell (aus Wasser). F: 175°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform, sehr leicht in Alkohol.

Nortropinon-N-carbonsäure $C_8H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.
$$\begin{array}{c} H_3C-CH-CH_3 \\ | \quad \quad | \\ N \cdot CO_2H \quad CO \\ | \quad \quad | \\ H_3C-CH-CH_3 \end{array}$$
 B. Das Nortropinonsalz entsteht beim Einleiten von trockenem Kohlendioxyd in eine äther. Lösung von Nortropinon (WILLSTÄTTER, B. 29, 1582). — Nortropinonsalz $C_7H_{11}ON + C_6H_{11}O_3N$. Hygroskopisches Krystallpulver. F: 110—111° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser mit alkalischer Reaktion, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol unter Zersetzung.

N-Nitroso-nortropinon $C_7H_{10}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B.
$$\begin{array}{c} H_3C-CH-CH_3 \\ | \quad \quad | \\ N \cdot NO \quad CO \\ | \quad \quad | \\ H_3C-CH-CH_3 \end{array}$$
 Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Nortropinon-hydrochlorid in Wasser (WILLSTÄTTER, B. 29, 1583). — Nadeln (aus Wasser). F: ca. 127°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, löslich in Chloroform und Benzol, schwerer löslich in Äther. — Zersetzt sich beim Erwärmen mit Natronlauge unter Stickstoff-Entwicklung. Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion schwach.

x.x.x.x-Tetrabrom-tropinon $C_8H_5ONBr_4$. B. Bei Einw. von Bromdampf auf trocknes Tropinon-hydrobromid (WILLSTÄTTER, B. 29, 2228). Neben anderen Produkten beim Bromieren von Tropinon in Chloroform (W.). — Hellgelbe Prismen und Nadeln (aus Alkohol), Tafeln (aus Essigester). F: 164°. Zersetzt sich bei ca. 190° unter Entwicklung von Bromwasserstoff. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser, konz. Salzsäure und Alkalien. — Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) eine Verbindung $C_7H_5NBr_3$ (s. u.).

Verbindung $C_8H_5NBr_3$. B. Beim Erwärmen von Tetrabromtropinon mit Salpetersäure (D: 1,4) auf dem Wasserbad (W., B. 29, 2229; 30, 2696 Anm. 6). — Nadeln (aus Salpetersäure oder Alkohol). F: 167—168° (Zers.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Äther und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Sehr schwer löslich in kalter konzentrierter Salpetersäure, unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure.

5. Oxo-Verbindungen $C_8H_{11}ON$.

1. **6-Oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin** $C_8H_{11}ON = HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5) auf 116—117° (PICCINI, *Atti Accad. Torino* 43 [1907/08], 557) oder von 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin mit Salzsäure (D: 1,19) auf 150—160° (P., *Atti Accad. Torino* 42 [1906/07], 1013). — Prismen mit 1 H₂O (aus Wasser); schmilzt bei 55—60°, wasserfrei bei 120—121° (korr.); Kp₇₆₀: 276,5°; leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Benzol und Schwefelkohlenstoff (P., *Atti Accad. Torino* 42, 1014). — Die wäßr. Lösung reagiert neutral und reduziert Permanganat; die angesäuerte wäßrige Lösung gibt mit Bromwasser ein krystallinisches (nicht näher untersuchtes) Bromderivat; mit Phosphormolybdänsäure, Phosphorwolframsäure, Kaliumjodid und Quecksilberjodid entstehen krystallinische Salze (P., *Atti Accad. Torino* 42, 1014). — Salze: P., *Atti Accad. Torino* 42, 1015. — $C_8H_{11}ON + HCl + H_2O$. Krystallinisches Pulver. F: 79—80°; beginnt wasserfrei bei 90° zu erweichen und schmilzt bei 110—115° unter Zers. Leicht löslich in Wasser unter Hydrolyse. — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Tafeln. Verflüssigt sich bei 118—120°, wird dann wieder fest und schmilzt wasserfrei unter Zersetzung bei 177°. Leicht löslich in Wasser unter teilweiser Zersetzung. — Pikrat $C_8H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 123°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

6-Oxo-1.2.3.4-tetramethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_8H_{11}ON = CH_2 \cdot NC_4H_9 \cdot O$. B. Beim Erhitzen von 6-Oxo-1.2.2.4-tetramethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5) auf ca. 120—125° (PICCINI, *Atti Accad. Torino* 43, 554) oder von 6-Oxo-1.2.2.4-tetramethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin mit Salzsäure (D: 1,19) im Rohr auf 140—150° (P., *Atti Accad. Torino* 42, 1008). Bei der Reduktion von 5.6-Dioxo-1.2.2.4-tetramethyl-piperidin

(Syst. No. 3201) (P., *Atti Accad. Torino* 43, 911). — Krystalle. F: 49,5° (korr.); Kp₇₄₅: 250°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und Aceton, löslich in Mineralsäuren (P., *Atti Accad. Torino* 42, 1009). — Die wäßr. Lösung reagiert neutral und reduziert Permanganat; gibt mit Bromwasser einen gelbroten Niederschlag; bei längerer Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht ein gelbliches Öl (Nitroderivat) (P., *Atti Accad. Torino* 42, 1010). — $2C_6H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 122—123° (korr.). Wird am Licht besonders in Lösung rasch reduziert (P., *Atti Accad. Torino* 42, 1012). — $2C_6H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 205,5° (korr.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Wasser (P., *Atti Accad. Torino* 42, 1011). — Pikrat $C_6H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 126° (korr.). Löslich in Wasser (P., *Atti Accad. Torino* 42, 1011).

2. **2-Oxo-piperolidin, Piperolidon-(2)** $C_6H_{13}ON = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot N - CO \end{array} \rangle CH_2$. B.

Bei der Destillation von β -[α -Piperidyl]-propionsäure (LÖFFLER, KATM, B. 42, 99). — Kp₁₁: 126—127°; Kp: 263—264°. D₄¹⁵: 1,0715. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird durch Natronlauge aus der wäßr. Lösung wieder ausgeschieden. Reagiert auf Lackmus neutral. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle. — $2C_6H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Tafeln. F: 138°.

3. **3-Oxo-granatanin, Granatonin** $C_8H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei gelinder Oxydation von Pseudogranatolin (S. 42) mit Chromschwefelsäure bei 50—70° (PICCININI, G. 29 I, 416; R. A. L. [5] 8 I, 397). — Krystalle. — Das Hydrochlorid liefert mit Kaliumnitrit N-Nitroso-granatonin, mit Benzaldehyd und Eisessig beim Sättigen mit Chlorwasserstoff 3-Oxo-2.4-dibenzal-granatanin (Syst. No. 3190). Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine äther. Lösung von Granatonin entsteht das Granatoninsalz der Granatonin-N-carbonsäure (S. 262). — Hydrochlorid. Krystalle. — Chlorosaurat. Hellgelber Niederschlag. Löslich in siedendem Wasser unter teilweiser Reduktion. — $2C_8H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 230° (P., G. 29 I, 416), 240° (Zers.) (P., R. A. L. [5] 8 I, 397).

Granatonin-oxim $C_8H_{14}ON_2 = HNC_8H_{13}:N \cdot OH$. B. Bei längerem Erwärmen von Granatonin und Hydroxylamin in alkoh. Natriumäthylat-Lösung auf 50—60° (PICCININI, CORTESE, G. 31 I, 562). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 199°. — Bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol entsteht Pseudo-granatylinamin, mit Natriumamalgalam und Essigsäure + Alkohol daneben Granatylinamin (Syst. No. 3391). — Pikrat $C_8H_{14}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln. F: 230° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Methyl-granatonin, Pseudopelletierin $C_9H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PICCININI, G. 29 I, 410; 29 II, 104. — V. Neben Pelletierin (S. 246), „Isopelletierin“ (S. 246), „Methylpelletierin“ (S. 245) (TANRET, C. r. 88, 716; 90, 695) und N-Methyl-isopelletierin (S. 245) (P., R. A. L. [5] 8 II, 176; G. 29 II, 311) in der Stamm- und Wurzelrinde des Granatapfelbaumes. — B. Bei längerem Erwärmen von N-Methyl-pseudogranatolin-sulfat mit Chromschwefelsäure auf 50—55° (CLAMICIAN, SILBER, B. 29, 490; G. 26 II, 160; WILLSTÄTTER, VERAGUTH, B. 38, 1989) oder besser bei der Oxydation von N-Methyl-granatolin (W., V.). — Darst. Man behandelt die zerkleinerte Granatrinde mit Kalkmilch, schüttelt das Gemenge mit Chloroform und die Chloroform-Lösung wiederum mit verd. Säuren aus und gewinnt so eine wäßr. Lösung der Salze von Pelletierin, „Isopelletierin“, „Methylpelletierin“, N-Methyl-isopelletierin und Pseudopelletierin. Zu dieser Lösung gibt man einen Überschuß von Natriumdicarbonat, nimmt „Methylpelletierin“, Pseudopelletierin und N-Methyl-isopelletierin in Chloroform auf und führt durch Ausschütteln der Chloroform-Lösung mit verd. Schwefelsäure die drei Basen in die Sulfate über. Durch fraktionierte Neutralisation werden zuerst „Methylpelletierin“ und N-Methyl-isopelletierin freigemacht; nach ihrer Entfernung bleibt Pseudopelletierin-sulfat zurück (T., C. r. 88, 717; 90, 696; C., S., B. 25, 1602; P., R. A. L. [5] 8 II, 177; G. 29 II, 312). — Prismatische Tafeln (aus Petroläther) (C., S., B. 25, 1602). Rhombisch (BOERIS, Z. Kr. 43, 485). Krystallisiert aus Wasser in Prismen mit $2H_2O$ (T., C. r. 88, 717). Schmilzt wasserfrei bei 48° (C., S., B. 25, 1602), 46° (T., C. r. 88, 718). Kp: 246°; ist schon in der Kälte leicht flüchtig; leicht löslich in Alkohol und Chloroform (T., C. r. 88, 718), schwerer in Petroläther (C., S.). Löst sich bei 10° in 2,5 Tln. Wasser und 9 Tln. Äther; Verteilung von Pseudopelletierin zwischen Wasser und Äther: T., C. r. 88, 718. Ist eine starke Base (T., C. r. 88, 718). — Bei der Reduktion mit

Natrium und siedendem Alkohol entsteht N-Methyl-pseudogranatolin (C., S., B. 26, 2741; G. 24 I, 122). Liefert bei der Reduktion mit Zink und Schwefelsäure bei 60° oder bei der elektrolytischen Reduktion an einer Bleikathode in schwefelsaurer Lösung N-Methyl-granatolin (Bd. XX, S. 154) (P., G. 22 I, 262; vgl. dagegen W., V., B. 26, 1986); bei der elektrolytischen Reduktion entstehen daneben N-Methyl-granatolin und N-Methyl-pseudogranatolin (W., V., B. 26, 1986, 1989). Beim Behandeln mit Natriumamalgam in Wasser erhält man N-Methyl-pseudogranatolin (C., S., B. 26, 157, 2740; G. 24 I, 121) und das Pinakon der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3532) (P., CORTESI, G. 31 I, 568). Das Hydrobromid gibt bei Einw. von Brom oder auch Bromwasser eine Verbindung $C_9H_{15}O_2NBr$ (s. u.) (C., S., B. 26, 159; G. 24 I, 119). Bei Einw. von Isoamylnitrit auf N-Methyl-granatolin in alkoh. Salzsäure bildet sich 9-Methyl-2.4-dioximinogranatolin-hydrochlorid (Syst. No. 3237) (P., G. 29 I, 412; R. A. L. [5] 8 I, 396). Bei der Kondensation mit Benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff entsteht 9-Methyl-2.4-dibenzal-granatolin (Syst. No. 3190) (P., G. 29 I, 411; R. A. L. [5] 8 I, 395). — Mit Dichromat und Schwefelsäure entsteht eine intensiv grüne Färbung (T., C. r. 88, 718). Über die Einw. von Alkaloidreagenzien vgl. C., S., B. 25, 1603; G. 22 II, 516. — $C_9H_{15}ON + HCl$. Rhomboedrische Krystalle. Löst sich in 1 Tl. Wasser bei 10° (T., C. r. 88, 718). — Hydrobromid. Ist zerfließlich (C., S., G. 24 I, 118). — $2C_9H_{15}ON + H_2SO_4 + 4H_2O$. Ist in weniger als 2 Tln. Wasser von 10° löslich (T., C. r. 88, 718). — Chloraurat. Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 162° (Zers.) (C., S., B. 29, 490; G. 26 II, 161). Leicht löslich in siedendem Wasser (C., S., B. 25, 1603; G. 22 II, 516). — $2C_9H_{15}ON + 2HCl + PtCl_2$. Rotgelbe Nadeln (T., C. r. 88, 718). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (C., S., B. 25, 1603; G. 22 II, 516).

Verbindung $C_9H_{15}O_2NBr$. B. Man behandelt trocknes Pseudopelletierin-hydrobromid mit Brom (CIAMICIAN, SILBER, B. 26, 159; G. 24 I, 119). — Nadeln (aus Essigester). F: 207°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Löst sich in Säuren, Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen. — Die salzsaure Lösung gibt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag.

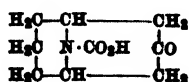
Pseudopelletierin-oxim $C_9H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot NC_8H_{13} \cdot N \cdot OH$. Tafeln (aus Äther). F: 128—129° (CIAMICIAN, SILBER, B. 26, 156; G. 24 I, 117). Löslich in Wasser, Benzol und Aceton, schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroläther (C., S., G. 24 I, 118). — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Essigsäure + Alkohol entsteht N-Methyl-granatylamin, mit Natrium und Amylalkohol N-Methyl-pseudogranatylamin (Syst. No. 3391) (PICCINI, QUARTAROLI, G. 29 II, 117; P., R. A. L. [5] 8 II, 139). — $C_9H_{15}ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser). Verflüchtigt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen (C., S.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

Pseudopelletierin-hydroxymethylat $C_9H_{15}O_2N = (HO)(CH_3)NC_8H_{13} \cdot O$. — Jodid $C_9H_{15}ON \cdot I$. Würfel (aus verd. Alkohol). F: oberhalb 280° (CIAMICIAN, SILBER, B. 25, 1603; G. 22 II, 517). Leicht löslich in Wasser und in maßig konzentrierter Kalilauge. Beim Erwärmen mit Kalilauge oder besser bei der Destillation mit Bariumhydroxyd entstehen Dimethylamin und eine Verbindung $C_9H_{15}O$ (C., S., B. 25, 1604; 26, 158; G. 22 II, 518).

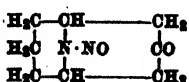
Verbindung $C_9H_{15}O$. B. Aus Pseudopelletierin-jodmethylat durch Erwärmen mit Kalilauge oder durch Destillation mit Bariumhydroxyd (CIAMICIAN, SILBER, B. 25, 1604; 26, 158; G. 22 II, 518). — Acetophenonähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 197—198°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, kaum löslich in Wasser. — Bei der Oxydation mit 2%iger alkalischer Permanganat-Lösung entstehen Phenylglyoxylsäure und eine nicht näher beschriebene Verbindung. Gibt mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung eine bei 76—77° schmelzende Verbindung.

N-Benzoyl-granatolin-oximbenzoesat $C_{25}H_{33}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_8H_{13} \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Granatolin-oxim, Benzoylchlorid und Natriumcarbonat (PICCINI, CORTESI, G. 31 I, 563). — Prismen (aus Alkohol). F: 165°.

Granatolin-N-carbonsäure $C_9H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Das (nicht analysierte) Granatolininsalz bildet sich beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine Äther. Lösung von Granatolin (PICCINI, G. 29 I, 416). — Granatolininsalz. Krystalle. F: ca. 128°.



N-Nitroso-granatolin $C_9H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus salzsaurem Granatolin und Kaliumnitrit (PICCINI, G. 29 I, 417; R. A. L. [5] 8 I, 397). — Blättchen (aus Wasser). F: 199°. Leicht löslich in Äther und heißem Wasser.



6. Oxo-Verbindungen $C_9H_{15}ON$.

1. γ -Isopropenyl- ϵ -caprolactam, „Isoxim“ aus Pinophoron $C_9H_{15}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot \underset{\text{OC} \cdots \text{NH} \cdots \text{CH}_2}{\text{CH}} [C(CH_3)_2 \cdot CH_2] \cdot CH_2$. B. Durch Einw. von Mineralsäuren auf das Reaktionsprodukt aus Pinophoron (Bd. VII, S. 64) und Hydroxylamin (SEMMLER, HOFFMANN, B. 37, 240). — Kp_{15} : 136–140°. D: 0,990. n_D : 1,501. — Gibt bei der Hydrolyse ϵ -Amino- γ -isopropenyl-n-capronsäure (Bd. IV, S. 469).

2. 3-Oxo-3-butyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, 3-Butyryl- Δ^2 -piperidein, Propyl-[1.4.5.6-tetrahydro-pyridyl-(3)]-keton $C_9H_{15}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot \underset{H_2C \cdot NH \cdot CH}{C} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

1-Benzoyl-3-butyryl- Δ^2 -piperidein, Propyl-[1-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridyl-(3)]-keton $C_{16}H_{19}O_2N = H_2C \cdot CH_2 \cdot \underset{H_2C \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH}{C} \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Man kondensiert Propyl-[δ -benzamino-butyl]-keton (Bd. IX, S. 211) in äther. Lösung mit Amylformiat und Natrium, behandelt mit Wasser und säuert die wäßr. Lösung an (v. BRAUN, STEINDORFF, B. 38, 3102). — Gelbes, zähes Öl. Kp_{15} : 230–235°. — Spaltung durch Säuren: v. B., St.

Semicarbazon $C_{17}H_{23}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_6H_5 \cdot C(N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. B. Aus 1-Benzoyl-3-butyryl- Δ^2 -piperidein und Semicarbazid in essigsaurer Lösung (v. BRAUN, STEINDORFF, B. 38, 3102). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190°. Schwer löslich in Alkohol. Spaltung durch Säuren: v. B., St.

3. 5-Oxo-2.2-dimethyl-4-isopropyliden-pyrrolidin, 2.2-Dimethyl-4-isopropyliden-pyrrolidon-(5) $C_9H_{15}ON = (CH_3)_2C : C \cdots \underset{OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2}{CH_2}$. B. Durch Erhitzen von 2.2.5.5-Tetramethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3) auf 240–250° (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, B. 36, 3368). — Tafeln (aus Äther). F: 121°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Unlöslich in Alkalien, unlöslich in verdünnten, löslich in konzentrierten Säuren. — Wird durch Permanganat in saurer Lösung unter Bildung von Aceton oxydiert. Addiert in Schwefelkohlenstoff 1 Mol Brom unter Bildung eines Dibromids (Prismen; F: 148°). Mit salpetriger Säure entsteht eine grünblaue Nitrosoverbindung. — Gibt keine Ketonreaktionen. — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, B. 36, 3369. — Hydrochlorid. Nadeln.

1.3.2-Trimethyl-4-isopropyliden-pyrrolidon-(5) $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3C : C \cdots \underset{OC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2}{CH_2}$. B. Durch Erhitzen von 1.2.2.5.5-Pentamethyl-pyrrolidin-carbonsäure-(3) auf 250–280° (PAULY, HÜLTENSCHMIDT, B. 36, 3369). — Flüssigkeit. Kp_{15} : 127–128°. Schwer löslich in Wasser, mischbar mit organischen Mitteln. Unlöslich in Alkalien, löslich in konz. Säuren. — Addiert 1 Mol Brom.

4. 2-Oxo-dekahydrochtholn, Oktahydrocarbostyryl $C_9H_{15}ON = H_2C \cdot CH_2 \cdot \underset{H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \cdot CO}{CH} \cdot CH_2$. B. Man erhitzt 2-Benzamino-oktahydrozimtsäure (Bd. XIV, S. 306) mit 10 Tln. rauchender Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 160° und behandelt das erhaltene Hydrochlorid mit Silberoxyd (BAMBERGER, WILLIAMSON, B. 27, 1472). — Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, B. 27, 1473; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 800). F: 151°; sublimiert schon bei 100° in Blättchen (B., W.). Schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform und heißem Wasser (B., W.). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Natronlauge auf 210°; löslich in Mineralsäuren, scheidet sich auf Zusatz von Natriumacetat wieder ab (B., W.). — Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht 2-Benzamino-oktahydrozimtsäure (B., W.; vgl. HÜCKEL, STEFF, A. 453 [1927], 168). — Physiologische Wirkung: FLECKE, B. 27, 1473. — $C_9H_{15}ON + HCl$. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 174°; unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (B., W.).

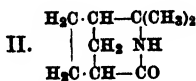
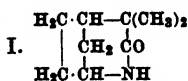
N -Benzoyl-oktahydrocarbostyryl $C_{16}H_{19}O_2N = H_2C \cdot CH_2 \cdot \underset{H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO}{CH} \cdot CH_2$.

B. Durch 4-stündiges Kochen von 2-Benzamino-oktahydrozimtsäure mit Acetylchlorid

(BAMBERGER, WILLIAMSON, *B.* 27, 1474). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 85°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln. — Bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° entstehen salzsaures Oktahydrocarbostyryl und Benzoesäure.

5. Lactam der 3-Amino-cyclopentan- α -isobuttersäure-(1) oder der 3-[α -Amino-isopropyl]-cyclopentan-carbonsäure-(1), „Camphenilonisoxim“

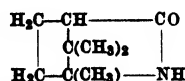
$C_9H_{15}ON$, Formel I oder II. *B.* Bildet sich neben Camphocensäurenitril bei der Einw. von Acetylchlorid auf Camphenilon-oxim (Bd. VII, S. 72) (JAGELKI, *B.* 32, 1506; BLAISE, BLANC, *C. r.* 129, 888; *Bl.* [3] 23, 174). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 165° (J.; B., B.). Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin (J.) und siedendem Wasser (B., B.). Unlöslich in Alkali (J.). — $2 C_9H_{15}ON + 2 HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver (J.).



6. Lactam der 5-Amino-1.1.5-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(2), Lactam der Aminodihydro- α -campholytsäure $C_9H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

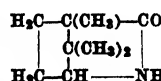
a) Aktive Form. *B.* Durch Destillation von rechtsdrehender Aminodihydro- α -campholytsäure (Bd. XIV, S. 307) mit Calciumoxyd (NOYES, *Am.* 16, 504). Durch trockne Destillation der Säure $C_{10}H_{15}O_3N_2$ aus α -Campheramidsäure-nitril (Bd. IX, S. 758) (TIEMANN, *B.* 33, 2964). — Krystalle von Wachakonsistenz (aus Ligroin). *F.*: 188–189° (N.), 189° (T.). *Kp.*: 285–287° (N.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff (N.).

b) Inaktive Form. *B.* Aus inakt. Aminodihydro- α -campholytsäure (NOYES, PATERSON, *Am.* 27, 432). — *F.*: 188°.

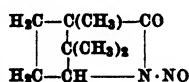


7. Lactam der 3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Lactam der Aminolauronsäure $C_9H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

a) Aktives Lactam. *B.* Man erhitzt Aminolauronsäure aus rechtsdrehender α -Campheramidsäure (Bd. XIV, S. 306) auf 300° (NOYES, TAVEAU, *Am.* 32, 287) oder behandelt sie mit Essigsäureanhydrid (BREDT, HOUBEN, LEVY, *B.* 35, 1291) oder destilliert ihr Hydrochlorid mit überschüssigem Calciumoxyd (N., *Am.* 16, 507). Durch trockne Destillation der Säure $C_{10}H_{15}O_3N_2$ aus β -Campheramidsäure-nitril (Bd. IX, S. 758) (TIEMANN, *B.* 33, 2965). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 203° (N.), 201° (T.). *Kp.*: 285° (N., TA.). $[\alpha]_D^{25}$: –60,1° (Alkohol; $p = 7$) (N., TA.).



N-Nitrosoderivat $C_9H_{15}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zusatz von Natriumnitrit zu einer Lösung des akt. Lactams in verd. Salzsäure (NOYES, TAVEAU, *Am.* 32, 288). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). *F.*: 138–139° (BREDT, HOUBEN, LEVY, *B.* 35, 1291; N., T., *Am.* 32, 288). — Beim Kochen mit $1\frac{1}{2}$ Mol 10%iger wäBriger Natronlauge entstehen linksdrehendes Laurolen (Bd. V, S. 75), Camphonensäure (Bd. IX, S. 55), Oxylauronsäure (Bd. X, S. 18), Isocampholacton (Bd. XVII, S. 260) und Camphonolacton (Bd. XVII, S. 261) (N., T., *Am.* 35, 379; N., DERICK, *Am. Soc.* 31, 670); behandelt man die mit Alkohol angefeuchtete Nitroverbindung mit Natronlauge unter Kühlung, so erhält man Laurolen, Camphonensäure, Oxylauronsäure, Isocampholacton, das Azin der rechtsdrehenden Camphononsäure (Bd. X, S. 616) und dessen Ester (N., T., *Am.* 32, 288; N., COSS, *Am. Soc.* 43 [1920], 1281).

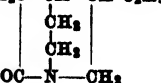


b) Inaktives Lactam. *B.* Man destilliert das Hydrochlorid der inakt. Aminolauronsäure (Bd. XIV, S. 307) mit überschüssigem Calciumoxyd (NOYES, WARREN, *Am.* 28, 485). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 209°. Leicht löslich in Ligroin.

N-Nitrosoderivat $C_9H_{15}O_2N_2$. *B.* Aus dem inakt. Lactam in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit (NOYES, WARREN, *Am.* 28, 485). — Citronengelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 138°. Löslich in Wasser.

8. 6-Oxo-3-äthyl-chinuclidin $C_9H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

Oxim. 6-Oximino-3-äthyl-chinuclidin $C_9H_{15}ON_2 = NC_9H_{15}N\cdot OH$. *B.* Entsteht neben Cinchoninsäure bei der Einw. von Amylnitrit und Natriumäthylat-Lösung auf Hydrocinchonin (Syst. No. 3571) (RABE, NAUMANN, *A.* 365, 363). — Nadeln (aus Ligroin + Essigester). *F.*: 133° bis 134°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester, schwerer in Ligroin. — Bei mehrstündigem Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Cincholoipon (Syst. No. 3244).



7. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{17}ON$.

1. **4.8 - Imino - p - menthanon - (3), α - Anhydropulegonhydroxylamin**
 $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot HC < \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_3 \\ CH_3 - CO \end{matrix} > C \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ NH \end{matrix}$. B. Aus Pulegonhydroxylamin (Bd. XV, S. 41) durch Erwärmen der Lösung in konz. Salzsäure auf 100° (SEMMLER, B. 37, 951; D. R. P. 173775; C. 1906 II, 1094; *Frdl.* 8, 1177) oder durch Erwärmen mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (HARRIES, ROY, B. 37, 1341). — Öl. K_p : 91° (S., B. 37, 952); K_{p13} : 102° bis 106° (H., R.). D^{20}_D : 0,9731; n_D : 1,4757 (S., B. 37, 952). α_D : $+37,5^\circ$ ($l = 1$) (S., B. 37, 2284). In kaltem Wasser erheblich leichter löslich als in warmem (S., B. 37, 952). — Wird durch Permanganat nur langsam angegriffen (S., B. 37, 953). Mit Natrium und Alkohol erhält man 8-Amino-p-menthanol-(3) (Bd. XIII, S. 350), mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub eine Verbindung $C_{10}H_{19}ON$ (s. u.) (S., B. 37, 956). Mit Benzaldehyd und Natriumäthylat entsteht Benzal- α -anhydropulegonhydroxylamin (S. 328) (S., B. 37, 2284). — Pikrat. F: 152° (S., B. 37, 957).

Base $C_{10}H_{19}ON$. B. Durch Reduktion von α -Anhydropulegonhydroxylamin mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub bei 50° (SEMMLER, B. 37, 956). — K_{p11} : 106° . D^{20}_D : 0,952. n_D : 1,4727. Dreht links. — Gibt mit Phenylsenfölen einen Thioharnstoff vom Schmelzpunkt 201° .

Oxim des α -Anhydropulegonhydroxylamins $C_{10}H_{15}ON_2 = HNC_{10}H_{15}N \cdot OH$. B. Aus α -Anhydropulegonhydroxylamin mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumdicarbonat in verd. Alkohol bei ca. 50° (SEMMLER, B. 37, 953). — Krystalle (aus Benzol). F: 181° .

Semicarbazon des α -Anhydropulegonhydroxylamins $C_{11}H_{20}ON_4 = HNC_{10}H_{15}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus α -Anhydropulegonhydroxylamin mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in verd. Alkohol bei ca. 50° (SEMMLER, B. 37, 954). — Krystalle (aus Benzol). F: 153 – 154° . Sehr schwer löslich in Benzol.

N-Methyl- α -anhydropulegonhydroxylamin $C_{11}H_{19}ON = CH_3 \cdot NC_{10}H_{14}O$. B. Aus α -Anhydropulegonhydroxylamin und Methyljodid (SEMMLER, B. 37, 955). — K_p : 102° bis 104° . D^{20}_D : 0,968. n_D : 1,480. — Pikrat. F: 170° .

N - Anilinothioformyl - α - anhydropulegonhydroxylamin $C_{17}H_{23}ON_2S = CH_3 \cdot HC < \begin{matrix} CH_3 \cdot CH_3 \\ CH_3 - CO \end{matrix} > C \begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Aus α -Anhydropulegonhydroxylamin und Phenylsenfölen in Benzol (SEMMLER, B. 37, 957). — Krystalle (aus Benzol). F: 134° .

N - Benzolsulfonyl - α - anhydropulegonhydroxylamin $C_{16}H_{21}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NC_{10}H_{14}O$. B. Durch Einw. von überschüssigem Benzolsulfochlorid auf die Base in verd. Kalilauge (SEMMLER, B. 37, 954). — Krystalle (aus Äther). F: 120° .

2. **Lactam der 2-[α -Amino-äthyl]-1-isopropyl-cyclopropan-essigsäure-(1) oder der 1-Aminomethyl-1-isopropyl-cyclopropan-[α -propionsäure]-(2),**

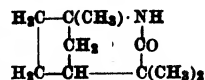
$[\beta\text{-Thujon}]$ -isoxim $C_{10}H_{17}ON = CH_3 \cdot HC - HC \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} CH_3$ oder

$OC \cdot NH \cdot CH_3 \cdot C \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Behandeln von $[\beta\text{-Thujon}]$ -oxim (Bd. VII, S. 94) mit Phosphorpentachlorid in Chloroform und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (WALLACE, A. 277, 159; W., FRITZSCHE, A. 336, 271). — Prismen (aus Petroläther). Monoklin (SOMMERFELD, A. 286, 94). F: 90° (W., A. 277, 159; 286, 94). Nicht flüchtig mit Wasserdampf (W., A. 286, 94). Löslich in siedendem Wasser (W., F.). Dreht in alkoh. Lösung schwach rechts (W., A. 286, 94). Löslich in verd. Säuren, durch Ammoniak wieder fällbar (W., F.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 2-Methyl-4-isopropyl- oder 5-Methyl-3-isopropyl-3,4-methylen-piperidin (Bd. XX, S. 158) (W., A. 286, 97; W., F.).

3. **Lactam der 2-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclopentan-essigsäure-(3), Lactam der Aminodihydro- β -campholensäure, „Dihydrocampholenimid“**

$C_{10}H_{17}ON = H_2C \begin{matrix} CH_3 - CH - CH_3 \\ C(CH_3)_2 - C(CH_3)_2 - NH \end{matrix} CO$. B. Durch Destillation von β -Amino-campher (Bd. XIV, S. 17) unter gewöhnlichem Druck (TIEMANN, B. 30, 327). — Nadeln (aus Ligroin). F: 108° . K_p : 266° . Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Liefert beim Stehenlassen mit Mineralsäuren das Lacton der Oxydihydro- β -campholensäure (Bd. XVII, S. 262), bei längerem Erhitzen mit konzentrierten wäßrigen Alkalien β -Campholensäure-amid (Bd. IX, S. 70).

4. **Lactam der 1-Amino-1-methyl-cyclopentan-[α -isobuttersäure]-(3), Lactam der Aminodihydro- α -fencholensäure**, „Fenchon- β -isoxim“ $C_{10}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.

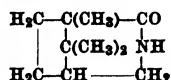


a) Rechtsdrehende Form. *B.* Aus dem Amid der rechtsdrehenden α -Fencholensäure (Bd. IX, S. 67) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, A. 269, 332). Aus dem Amid der bei 113–114° schmelzenden Oxydihydro- α -fencholensäure (Bd. X, S. 23) durch Erwärmen mit verd. Salzsäure (MAHLA, B. 34, 3782). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 137° (W., A. 269, 332), 136–137° (M.). Unzersetzt destillierbar; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol (W., A. 269, 332). Rechtsdrehend (W., A. 272, 105). — Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht Dimethylmalonsäure (W., A. 269, 333). — Physiologische Wirkung: JACOB, C. 1903 I, 1092; J., HAYASHI, SZUBINSKI, Ar. Pth. 50, 219; HAYASHI, Ar. Pth. 50, 256. — $C_{10}H_{17}ON + HCl$. F: 149°; verliert an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol Chlorwasserstoff (W., A. 284, 335). — $2C_{10}H_{17}ON + H_2SO_4$. Nadeln (W., A. 284, 335).

b) Linksdrehende Form. *B.* Aus dem Amid der linksdrehenden α -Fencholensäure durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, A. 272, 105). — F: 136–137°. Linksdrehend.

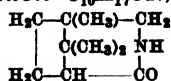
c) Inaktive Form. *B.* Durch Vermischen der beiden aktiven Komponenten (WALLACH, A. 272, 108). — F: 160–161°.

5. **Lactam der 1.2.2-Trimethyl-3-aminomethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Lactam der „ α -Aminocampholsäure“, α -Camphidon** $C_{10}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TAFEL, BUBLITZ, B. 38, 3807. — *B.* Aus dem Hydrochlorid der „ α -Aminocampholsäure“ (Bd. XIV, S. 308) bei längerem Erhitzen auf 260–270° (ODDO, LEONARDI, G. 26 I, 419; RUPE, SPLITTGERBER, B. 40, 4315). Neben β -Camphidon und Camphidin bei der elektrolytischen Reduktion von Camphersäureimid (Syst. No. 3202) in schwefelsaurer Lösung (T., ECKSTEIN, B. 34, 3278; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 126196; C. 1901 II, 1286; Frdl. 6, 1230). — Prismen (aus Wasser). F: 230–231° (R., Sp.), 230–232° (T., E.). Kp_{765} : 295° (T., E.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform; löslich in weniger als 2 Tln. warmem Aceton, in ca. 13 Tln. siedendem Ligroin (Siedebereich 60–80°) und in ca. 25 Tln. siedendem Wasser (T., E.). $[\alpha]_D^{25}$: –37,2° (Benzol, $c = 10$) (T., E.). — Wird durch Permanganat nur langsam angegriffen (T., E.). Mit Natrium und siedendem Amylalkohol entstehen geringe Mengen Camphidin (Bd. XX, S. 159) (T., E.). Gibt in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit N-Nitroso- α -camphidon (T., B.). — Pikrat $C_{10}H_{17}ON + C_6H_5O_7N_5$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 190° bis 192°; löslich in ca. 55 Tln. siedendem Wasser und in ca. 9 Tln. siedendem Alkohol (T., E.).



N-Nitroso- α -camphidon $C_{10}H_{16}O_2N_2 = C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} CO \\ CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot NO$. *B.* Durch Zufügen von Natriumnitrit zu einer eisgekühlten Lösung von α -Camphidon in 30%iger Schwefelsäure (TAFEL, BUBLITZ, B. 38, 3807). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 127°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; löslich in 10–12 Tln. siedendem Petroläther. — Beim Erwärmen mit Kalilauge und nachfolgenden Kochen mit Schwefelsäure entstehen linksdrehendes α -Campholid (Bd. XVII, S. 264) und geringe Mengen 1.2.2-Trimethyl-3-methylen-cyclopentan-carbonsäure-(1)(?) (Bd. IX, S. 73).

6. **Lactam der 1.2.2-Trimethyl-1-aminomethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), Lactam der „ β -Aminocampholsäure“, β -Camphidon** $C_{10}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. TAFEL, BUBLITZ, B. 38, 3807. — *B.* Aus dem Hydrochlorid der „ β -Aminocampholsäure“ (Bd. XIV, S. 308) durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt oder durch Versetzen seiner wäßrigen Lösung mit festem Natriumsulfit (RUPE, SPLITTGERBER, B. 40, 4317). Neben α -Camphidon und Camphidin bei der elektrolytischen Reduktion von Camphersäureimid in schwefelsaurer Lösung (T., ECKSTEIN, B. 34, 3278; BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 126196; C. 1901 II, 1286; Frdl. 6, 1230). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 225° (T., E.), 227–228° (R., Sp.). Kp_{775} : 307–308° (T., E.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Aceton, ziemlich leicht in Ligroin; das Hydrat löst sich in ca. 30 Tln. Wasser von 20° (T., E.); leicht löslich in heißem Wasser (R., Sp.). $[\alpha]_D^{25}$: +66,5° (Benzol; $c = 10$) (T., E.). — Verhält sich gegen Oxydations- und Reduktionsmittel wie α -Camphidon (T., E.). Beim Kochen mit Phosphoroxchlorid entsteht Di- β -camphidon-anhydrid (S. 267.) (T., B.). Mit Natriumnitrit und Schwefelsäure erhält man N-Nitroso- β -camphidon (T., B.). — Pikrat $C_{10}H_{17}ON + C_6H_5O_7N_5$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 135–136°; löslich in ca. 20 Tln. siedendem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol (T., E.).



Di- β -camphidon-anhydrid $C_{20}H_{28}ON_2$. B. Durch 8-stdg. Kochen von β -Camphidon mit Phosphoroxchlorid (TAFEL, BUBLITZ, B. 38, 3811). — Krystalle (aus Benzol). F: 144° bis 145°. $[\alpha]_D^{25}$: +207,4° (Benzol; c = 10). Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien und in Mineralsäuren. — Nimmt bei der elektrolytischen Reduktion 2 Atome Wasserstoff auf. Bei der Einw. von Brom auf die Eisessig-Lösung entsteht ein orangefarbenes Bromid vom Schmelzpunkt 196°.

N-Nitroso- β -camphidon $C_{10}H_{14}O_2N_2 = C_9H_{13} \cdot \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} \cdot N \cdot NO$. B. Man versetzt eine eingegekühlte Lösung von β -Camphidon in 30%iger Schwefelsäure mit Natriumnitrit (TAFEL, BUBLITZ, B. 38, 3810). — Gelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 158°. Unlöslich in Wasser; in organischen Solvenzien, besonders in Petroläther, schwerer löslich als die α -Verbindung.

3. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}ON$.

1. Oxo-Verbindungen C_4H_3ON .

1. 2-Oxo-pyrrolenin $C_4H_3ON = \begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:N \cdot CO \end{smallmatrix}$.

3-Phenylhydrazono-pyrrolenin bzw. 2-Benzolazo-pyrrol $C_{10}H_9N_3 = \begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:N \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ bzw. $\begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:NH \cdot C:N:N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B. Man versetzt eine alkoh. Lösung von Pyrrol mit konzentrierter wässriger Natriumacetat-Lösung und dann allmählich unter Eiskühlung mit Benzoldiazoniumchlorid (O. FISCHER, HEPP, B. 19, 2252). — Helleitronengelbe Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 62°; destilliert in kleinen Mengen unzersetzt; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Ligroin (F., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und konz. Kalilauge 2-Benzolazo-1-methyl-pyrrol (Syst. No. 3448) (PLANCHER, SONCINI, G. 32 II, 464). Addiert Phenylisocyanat unter Bildung von 2,4-Diphenyl-1- α -pyrroleninyliden-semicarbazid(?) (s. u.) (P., S., R. A. L. [5] 10 I, 303). — Chloroplatinat. Mennigrote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., H.).

2-p-Tolylhydrazono-pyrrolenin bzw. 2-p-Toluolazo-pyrrol $C_{11}H_{11}N_3 = \begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:N \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ bzw. $\begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:NH \cdot C:N:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. B. Aus Pyrrol und p-Toluoldiazoniumchlorid analog 2-Benzolazo-pyrrol (O. FISCHER, HEPP, B. 19, 2254). — Hellgelbe Nadeln. F: 82°.

2- α -Naphthylhydrazono-pyrrolenin bzw. 2- α -Naphthalinaso-pyrrol $C_{14}H_{11}N_3 = \begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:N \cdot C:N \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{smallmatrix}$ bzw. $\begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:NH \cdot C:N:N \cdot C_{10}H_7 \end{smallmatrix}$. B. Aus α -Naphthalindiazoniumchlorid und Pyrrol analog 2-Benzolazo-pyrrol (O. F., H., B. 19, 2255). — Rotgelbe Blättchen. F: 103°.

2- β -Naphthylhydrazono-pyrrolenin bzw. 2- β -Naphthalinaso-pyrrol $C_{14}H_{11}N_3 = \begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:N \cdot C:N \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{smallmatrix}$ bzw. $\begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:NH \cdot C:N:N \cdot C_{10}H_7 \end{smallmatrix}$. B. Aus Pyrrol und β -Naphthalindiazoniumchlorid in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (F., H., B. 19, 2255). — Goldbronzene Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 101°.

2-[2,4-Diphenyl-semicarbazono]-pyrrolenin(?), 2,4-Diphenyl-1- α -pyrroleninyliden-semicarbazid(?) $C_{17}H_{14}ON_4 = \begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:N \cdot C:N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ (?). B. Aus 2-Benzolazo-pyrrol und Phenylisocyanat (PLANCHER, SONCINI, R. A. L. [5] 10 I, 303). — Gelbrote Nadeln (aus Petroläther). F: 108–110°.

3-[4-Dimethylamino-phenylhydrazono]-pyrrolenin $C_{12}H_{14}N_4 = \begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:N \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit [N,N-Dimethyl-anilin]-(4-azo 2)-pyrrol $\begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:NH \cdot C:N:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{smallmatrix}$, Syst. No. 3448.

4,4'-Bis- α -pyrroleninylidenhydrazino-diphenyl bzw. Diphenyl-4,4'-bis-[(azo 2)-pyrrol] $C_{20}H_{14}N_6 = \begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:N \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \end{smallmatrix}$ bzw. $\begin{smallmatrix} HC=CH \\ | \\ HC:NH \cdot C:N:N \cdot C_6H_4 \end{smallmatrix}$. B. Man fügt bei 0° eine diazotierte Benzidin-Lösung zu einer Lösung von Pyrrol und Natriumacetat

in verd. Alkohol (KHOTINSKY, SOLOWEITSCHIK, *B.* 42, 2509). — Brauner, unbeständiger Niederschlag (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich beim Erwärmen, ohne zu schmelzen. Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Bildet beim Erwärmen mit Alkohol eine braune, klebrige Masse.

4.4'-Bis- α -pyrroleninyldenhydrazino-3.3'-dimethyl-diphenyl bzw. **3.3'-Dimethyl-diphenyl-4.4'-bis-[(*aso* 2)-pyrrol]** $C_{24}H_{20}N_6 = \left[\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ | \\ \text{HC}:\text{N}:\text{C}:\text{N}:\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)- \end{array} \right]_2$ bzw. $\left[\begin{array}{c} \text{HC}—\text{CH} \\ | \\ \text{HC}:\text{NH}\cdot\text{C}:\text{N}:\text{C}:\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)- \end{array} \right]_2$. *B.* Durch Kuppelung von Pyrrol mit diazotiertem *o*-Tolidin bei höchstens -6° in Gegenwart von Natriumacetat (KHOTINSKY, SOLOWEITSCHIK, *B.* 42, 2510). — Hellbrauner, sehr leicht zersetzlicher Niederschlag (aus verd. Alkohol). F: 160° bis 165° (Zers.). Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; schwer löslich in Essigsäure mit gelber, leichter in Salzsäure mit dunkelroter Farbe.

3.4-Dibrom-2-oxo-pyrrolenin $C_4HONBr_2 = \begin{array}{c} \text{BrC}=\text{CBr} \\ | \\ \text{HC}:\text{N}:\text{CO} \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. III, S. 731.

2. 3-Oxo-pyrrolenin $C_4H_5ON = \begin{array}{c} \text{HC}—\text{CO} \\ | \\ \text{HC}:\text{N}:\text{CH} \end{array}$.

3-Oximino-pyrrolenin (3-Nitroso-pyrrol) $C_4H_4ON_2 = \begin{array}{c} \text{HC}—\text{C}:\text{N}:\text{OH} \\ | \\ \text{HC}:\text{N}:\text{CH} \end{array}$. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus Pyrrol, Amylnitrit und Natriumäthylat in absol. Alkohol unter Kühlung (SPICA, ANGELICO, *G.* 29 II, 58). — Natriumsalz. Braunes Krystallpulver. Absorbiert an der Luft rasch Sauerstoff und wird dabei schwarz (SP., ANGELICO). — Bei mehrstündiger Einw. von überschüssigem Hydroxylamin auf die wäßrige alkalische Lösung entsteht die Verbindung $\text{HO}:\text{N}:\text{CH}:\text{CH}_2:\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}:\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{O} \end{array}$ (Syst. No. 4545) (ANGELICO, *R. A. L.* [5] 14 I, 700; vgl. ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 16 I, 273; MORELLI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 17 I, 251).

3-Isonitro-pyrrolenin $C_4H_4O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{HC}—\text{C}:\text{NO}_2\text{H} \\ | \\ \text{HC}:\text{N}:\text{CH} \end{array}$ ist desmotrop mit 3-Nitro-pyrrol, Bd. XX, S. 169.

2. Oxo-Verbindungen C_5H_5ON .

1. 2-Oxo-1.2-dihydro-pyridin, Pyridon-(2), α -Pyridon $C_5H_5ON = \begin{array}{c} \text{HC}:\text{CH}:\text{CH} \\ | \\ \text{OC}:\text{NH}:\text{CH} \end{array}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-pyridin, S. 43.

Zur Konstitution der N-Alkyl- α -pyridone, N-Alkyl- γ -pyridone und ihrer Thioverbindungen vgl. O. FISCHER, *B.* 31, 609; 32, 1297; F., DEMELER, *B.* 32, 1307; DECKER, *J. pr.* [2] 62, 266; GUTHIER, *B.* 33, 3358; KAUFFMANN, *B.* 36, 1062; MICHAELIS, HÖLKEN, *A.* 331, 245; SMIRNOFF, *Helv.* 4 [1921], 599; *B.* 55 [1922], 612; BORSCHKE, BONACKER, *B.* 54 [1921], 2679; VORLÄNDER, *B.* 58 [1925], 1896, 1906; RIEGEL, REINHARD, *Am. Soc.* 48 [1926], 1339; ARNDT, KALISCHER, *B.* 63 [1930], 587; v. AUWERS, *B.* 63, 2115; ARNDT, *B.* 63, 2963; vgl. BURAWOY, *B.* 64 [1931], 476; GIBBS, JOHNSON, HUGHES, *Am. Soc.* 52 [1930], 4899.

α -Pyridon-imid $C_5H_5N_2 = \text{HNC}_5\text{H}_4:\text{NH}$ ist desmotrop mit 2-Amino-pyridin, Syst. No. 3393.

N-Methyl- α -pyridon $C_6H_7ON = \text{CH}_3\cdot\text{NC}_5\text{H}_4:\text{O}$. *B.* Beim Behandeln von Pyridin-jodmethylat mit Kaliumferricyanid in Gegenwart von Natronlauge (DECKER, *J. pr.* [2] 47, 29; *B.* 25, 444). Aus 2-Oxy-pyridin und Methyljodid bei 100° (v. FECHMANN, BALTZER, *B.* 24, 3149). Bei längerem Kochen von N-Methyl-thio- α -pyridon mit verd. Salzsäure (MICHAELIS, HÖLKEN, *A.* 331, 249). — Fast geruchlose Flüssigkeit. Kp: 250° (DE., *J. pr.* [2] 47, 29). Ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (DECKER, *J. pr.* [2] 47, 29). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung im Ultraviolett: BAKER, BALY, *Soc.* 91, 1124. Verhalten gegen Tealastrome: KAUFFMANN, *B.* 36, 1062. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid in Phosphor-oxychlorid auf 130 – 140° 2-Chlor-pyridin (O. FISCHER, *B.* 31, 611). Beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid und Phosphoroxybromid auf 120 – 130° entsteht vorwiegend 2-Brom-

pyridin, beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid allein auf 140–150° vorwiegend 2,5-Dibrom-pyridin (F., B. 32, 1303). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 130° N-Methyl-thio- α -pyridon (GUTBIER, B. 33, 3359). Die bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf N-Methyl- α -pyridon entstehende Verbindung liefert beim Erhitzen auf 150° kleine Mengen 1-Methyl-2-benzal-1,2-dihydro-pyridin (Bd. XX, S. 425) (Dz., B. 38, 2496). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 127° (v. P., Ba.).

N-Methyl- α -pyridon-anil $C_{11}H_{11}N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_4 : N \cdot C_6H_5$. — Halogenwasserstoffsäure Salze $C_{11}H_{11}N_2 + HHlg$ bzw. 2-Anilino-pyridin-halogenmethyle (Ac)(CH₃)NC₆H₄·NH·C₆H₅ (vgl. TSCHITSCHIBABIN, R. A. und A. A. KONOWALOWA, B. 54, 814). — B. Das Hydrojodid entsteht aus 2-Jod-pyridin-jodmethylat beim Erhitzen mit 2 Mol Anilin in Alkohol unter Druck auf 100° (O. FISCHER, B. 32, 1300). — $C_{11}H_{11}N_2 + HCl$. Krystalle. F: ca. 65° (F.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{11}N_2 + HI$. Nadeln (aus Wasser). F: 176–179° (unter Zersetzung) (F.). — $C_{11}H_{11}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbes, krystallines Pulver (aus Alkohol) (F.). — Chloroplatinat. Rotgelbe Nadeln. F: 214°; schwer löslich in Wasser (F.).

N-Äthyl- α -pyridon $C_7H_9ON = C_6H_5 \cdot NC_2H_4 : O$. B. Aus 2-Oxy-pyridin und Äthyljodid bei 180° (v. PECHMANN, BALTZER, B. 24, 3147). Aus Pyridin-jodäthylat durch Behandeln mit Kaliumferricyanid in Gegenwart von Natronlauge (DECKER, J. pr. [2] 47, 30; B. 25, 444). — Fast geruchloses Öl. Kp: 246–248° (v. P., B.), 249–250° (D.). Mischbar mit Wasser (v. P., B.). — Beim Kochen mit Natriumamalgam und Wasser entweicht Äthylamin (v. P., B.). — $C_7H_9ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol) (v. P., B.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 112–113° (v. P., B.). — Chloroplatinat. Prismen. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 105–108° (v. P., B.).

N-Benzyl- α -pyridon $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NC_2H_4 : O$. B. Durch Oxydation von Pyridin-chlorbenzylat mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (O. FISCHER, B. 32, 1302). — Rhomboederartige Krystalle (aus Ligroin). F: 75–76°. Leicht löslich in Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 140–150° 2-Chlor-pyridin. — $C_{13}H_{11}ON + HgCl_2$. Nadelchen (aus Alkohol). F: 124°.

N-Benzoyl- α -pyridon-benzimid $C_{19}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_2H_4 : N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei 2-Amino-pyridin, Syst. No. 3393.

Thiopyridon-(2), Thio- α -pyridon $C_6H_5NS = \begin{array}{c} HC : CH \cdot CH \\ | \\ SC \cdot NH \cdot CH \end{array}$ ist desmotrop mit 2-Mercapto-pyridin, S. 45.

N-Methyl-thio- α -pyridon $C_6H_7NS = CH_3 \cdot NC_2H_4 : S$. B. Aus 2-Jod-pyridin-jodmethylat und 2 Mol Kaliumhydrosulfid in wäbr. Lösung (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 248). Durch Erhitzen gleicher Teile N-Methyl- α -pyridon und Phosphorpentasulfid auf 130° (GUTBIER, B. 33, 3359). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser), gelbe Prismen (aus Äther). F: 89–90°; unzersezt destillierbar (G.). Leicht löslich in Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln (M., H.). In konz. Säuren farblos, in Äther und Alkohol mit gelblicher Farbe löslich (G.). Färbt sich in wäbr. Lösung mit SO₂ gelb (M., H.). — Gibt bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure N-Methyl- α -pyridon (M., H.).

Hydroxymethylat des N-Methyl-thio- α -pyridons $C_6H_{11}OS = CH_3 \cdot NC_2H_4 : S(CH_2) \cdot OH$. Als solches kann das 2-Methylmercapto-pyridin-hydroxymethylat (S. 45) aufgefaßt werden.

N-Methyl-seleno- α -pyridon $C_6H_7NSe = CH_3 \cdot NC_2H_4 : Se$. B. Beim Eingießen einer heißen, konzentrierten wäßrigen Lösung von 2-Jod-pyridin-jodmethylat in eine Lösung von Kaliumselenid in einer Wasserstoff-Atmosphäre (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 251). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 79–80°. Löslich in Wasser und fast allen organischen Lösungsmitteln. — Viel unbeständiger als N-Methyl-thio- α -pyridon. Wird beim Kochen mit verd. Säuren in N-Methyl- α -pyridon und Selenwasserstoff zerlegt.

2. 4-Oxo-1,4-dihydro-pyridin, Pyridon-(4), γ -Pyridon $C_5H_5ON = \begin{array}{c} HC : CO \cdot CH \\ | \\ HC \cdot NH \cdot CH \end{array}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-pyridin, S. 48.

Zur Konstitution der N-Alkyl- γ -pyridone vgl. die bei α -Pyridon (S. 268) aufgeführten Zitate.

γ -Pyridon-imid $C_5H_4N_2 = HNC_2H_4 : NH$ ist desmotrop mit 4-Amino-pyridin, Syst. No. 3393.

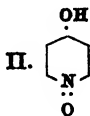
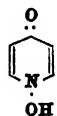
N-Methyl- γ -pyridon $C_6H_7ON = CH_3 \cdot NC_2H_4 : O$. B. Aus 4-Oxy-pyridin durch Behandeln mit äther. Diazomethan, neben 4-Methoxy-pyridin (MEYER, M. 26, 1314; PERATONER, AZZARELLO, R. A. L. [5] 15 I, 141). Beim Erhitzen von 4-Oxy-pyridin mit Methyljodid in

Methanol in Gegenwart von Kaliumhydroxyd (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 307). Man erhitzt 4-Oxy-pyridin mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung längere Zeit auf 100°, dampft ab, behandelt mit Silberoxyd und destilliert im Vakuum (H., L., *M.* 6, 308). Durch Erhitzen von 4-Methoxy-pyridin auf 220° (H., L., *M.* 6, 322). Aus 1-Methyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(2.6) (Syst. No. 3368) durch Erhitzen auf etwa 180° (H., L., *M.* 6, 294, 309). — Geruchlose, hygroskopische Krystalle (H., L.; *M.*). — Liefert mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei 125–130° 4-Chlor-pyridin-chlormethylat (O. FISCHER, DEMELER, *B.* 32, 1309). Bei der Einw. von Brom entsteht N-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(4) (H., L.). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 70°; sehr leicht löslich in Wasser (*M.*). — $2C_5H_5ON + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (H., L., *M.* 6, 309). Krystalle. Triklin pinakoidal (v. ZEPHAROVICH, *M.* 6, 310; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 678). Wird über Schwefelsäure wasserfrei und schmilzt dann unter Zersetzung bei ca. 176° (H., L.), 188° (*M.*).

N-Methyl- γ -pyridon-anil $C_9H_9N_2 = CH_3 \cdot NC_5H_4 : N \cdot C_6H_5$. — Hydrochlorid $C_9H_9N_2 + HCl$ bzw. 4-Anilino-pyridin-chlormethylat $(Cl)(CH_3)NC_5H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ (vgl. TSCHITSCHIBABIN, R. A. und A. A. KONOWALOWA, *B.* 54, 814; TSCH., *B.* 54 [1921], 823). B. Aus 4-Chlor-pyridin-chlormethylat beim Erwärmen mit 2 Mol Anilin in konzentrierter wäßriger Lösung auf dem Wasserbad (O. FISCHER, DEMELER, *B.* 32, 1309). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{11}H_{11}N_2 + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 133° (F., D.). — $2C_{11}H_{11}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 197° (F., D.).

N-Phenyl- γ -pyridon $C_{11}H_9ON = C_6H_5 \cdot NC_5H_4 : O$. B. Beim Schmelzen des aus Chelidonsäure und Anilin erhaltenen Reaktionsprodukts (LIEBEN, *M.* 5, 407; vgl. a. HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 297). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser). Verliert im Vakuum über Schwefelsäure das Krystallwasser (H., LIE.). Leicht löslich in Alkohol und in warmem Wasser, schwerer in Äther (LIE.).

1-Oxy-4-oxo-1.4-dihydro-pyridin, N-Oxy- γ -pyridon bzw. 4-Oxy-pyridin-1-oxyd $C_5H_5O_2N$, Formel I bzw. II. B. Beim Erhitzen von 1-Oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) mit konz. Salzsäure auf I. 200° (OST, *J. pr.* [2] 29, 379; vgl. PERATONER, *R. A. L.* [5] 11 I, 331). — Prismen. Leicht löslich in Wasser (O.).



1-Methyl-2.3.5-trichlor-pyridon-(4) $C_5H_4ONCl_3 = \begin{array}{c} \text{ClC} - \text{CO} - \text{CCl} \\ | \quad | \quad | \\ \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{array}$. B. Aus 1-Methyl-3.5.6-trichlor-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) beim Erhitzen auf 220° oder beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Eisessig (ZINCKE, FUCHS, *A.* 267, 43). — Nadelchen. F: 222°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Äther.

1-Phenyl-2.3.5-trichlor-pyridon-(4) $C_{11}H_5ONCl_3 = \begin{array}{c} \text{ClC} - \text{CO} - \text{CCl} \\ | \quad | \quad | \\ \text{HC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \end{array}$. B. Aus 1-Phenyl-3.5.6-trichlor-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) beim Schmelzen, besser bei längerem Kochen mit Eisessig (ZINCKE, FUCHS, *A.* 267, 28). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 245°. Schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge entsteht 1-Phenyl-3.5-dichlor-2-oxy-pyridon-(4).

1-Methyl-3.5-dibrom-pyridon-(4) $C_5H_5ONBr_2 = \begin{array}{c} \text{BrC} - \text{CO} - \text{CBr} \\ | \quad | \quad | \\ \text{HC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{array}$. B. Beim Erhitzen von 3.5-Dibrom-4-oxy-pyridin mit Methyljodid und methylalkoholischer Natronlauge im Rohr (HOFMANN, *B.* 12, 987). Aus N-Methyl- γ -pyridon durch Behandeln mit Bromwasser (HAITINGER, LIEBEN, *M.* 6, 308). — Nadeln (aus Wasser). F: 192–193° (Ho.), 196° (HAY, L.). Unlöslich in Alkalien; liefert ein beständiges Platindoppelsalz (Ho.).

3. 2¹-Oxo-2-methyl-pyrrol, 2-Formyl-pyrrol, Pyrrol-aldehyd-(2), α -Pyrrolaldehyd $C_5H_5ON = \begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CHO} \end{array}$. B. Durch längeres Erwärmen von Pyrrol mit Chloroform und Kalilauge auf 50–55° (BAMBERGER, DJIERDJIAN, *B.* 38, 538). — Geruchlose, stark lichtbrechende Prismen (aus Petroläther). Rhombisch (GRUBENMANN, *B.* 33, 539). F: 45°; für sich und mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich, außer in kaltem Petroläther (B., D.). — Oxydiert sich nicht an der Luft; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Pyrrol-carbonsäure-(2) (B., D.). — Zeigt nicht die Aldehyd-Reaktion von ANGELI-RIMINI (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 16 I, 383), kondensiert sich aber

mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure (CIUSA, *R. A. L.* [5] 16 II, 203; *G.* 37 II, 543). — Gibt die Fichtenspanreaktion schwächer als Pyrrol (B., D.). Rötet fuchsin-schweflige Säure nicht, sondern gibt mit derselben einen hellgelben Niederschlag, der in Alkalilauge größtenteils mit rötlicher Farbe löslich ist (B., D.). Die wäBr. Lösung des Aldehyds färbt sich allmählich braun, schweflige Säure färbt sie innerhalb von $1\frac{1}{2}$ –2 Tagen tief dunkelrot (B., D.). — Verbindung mit Natriumdisulfit $\text{NaC}_4\text{H}_5\text{O}_4\text{NS}$. Blättchen (aus Wasser) (B., D.).

α -Pyrrolalldoxim $\text{C}_5\text{H}_6\text{ON}_2 = \text{HNC}_4\text{H}_3\text{:CH:N}\cdot\text{OH}$. *B.* Aus α -Pyrrolaldehyd und Hydroxylamin (BAMBERGER, DJIERDJIAN, *B.* 33, 541). — Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). *F.*: 164,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in kaltem Wasser.

α -Pyrrolaldehyd-phenylhydrazon $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3 = \text{HNC}_4\text{H}_3\text{:CH:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Aus α -Pyrrolaldehyd und Phenylhydrazin in mit Essigsäure angesäuertem Wasser (B., D., *B.* 33, 539). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 139–139,5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

α -Pyrrolaldehyd-[4-nitro-phenylhydrazon] $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{HNC}_4\text{H}_3\text{:CH:N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. *B.* Aus α -Pyrrolaldehyd und salzsaurem 4-Nitro-phenylhydrazin in Wasser (B., D., *B.* 33, 540). — Schwarzrote, stahlblau glänzende Nadeln (aus Xylol). *F.*: 182,5–183°. Schwer löslich in Wasser und Tetrachlorkohlenstoff, sonst leicht löslich. In verd. Natronlauge mit intensiv violetter Farbe unter Salzbildung löslich. Die Lösungen in Äthyl- und Methylalkohol, Eisessig und Essigester sind tief dunkelrot, in Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Äther bräunlichgelb. Die Chloroform-Lösung hellt sich beim Erhitzen merklich auf, um beim Erkalten wieder nachzudunkeln.

N - [3 - Nitro - phenyl] - α - pyrrolaldehyd - [3 - nitro - anil] $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_4 =$
 $\text{HC} \quad \quad \quad \text{—CH}$
 $\text{HC}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2)\cdot\text{C}\cdot\text{CH:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$. Zur Konstitution vgl. KÖNIG, *J. pr.* [2] 88 [1913], 199, 222. — *B.* Aus m-Nitranilin und Furfur in Alkohol (SCHIFF, *A.* 201, 357). — Chromgelbe Krusten mit $1\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$ (aus Alkohol) (SCH.; vgl. dazu K.). Schmilzt bei 100–120° unter Zersetzung (SCH.); *F.*: 167–168° (K.). — Hydrochlorid. Kupferglänzende Blättchen. Löslich in Alkohol mit tief karmesinroter Farbe (SCH.).

3. Oxo-Verbindungen $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}$.

1. **2¹-Oxo-2-äthyl-pyrrol, 2-Acetyl-pyrrol, Methyl- α -pyrryl-keton** $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON} =$
 $\text{HC} \quad \quad \quad \text{—CH}$
 $\text{HC}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Das Molekulargewicht wurde vaporimetrisch bestimmt (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 15, 10; *B.* 17, 2945). — *B.* Beim Erhitzen von Pyrrol mit Acetanhydrid (SCHIFF, *B.* 10, 1501) und Natriumacetat (C., D., *G.* 13, 455; *B.* 16, 2348) bzw. Zinkchlorid (D., ZIMMERMANN, *B.* 19, 2204). Durch Erhitzen von 1-Acetyl-pyrrol auf 250–280° (C., MAGNAGHI, *G.* 15, 257; *B.* 18, 1828). Beim Glühen des Kaliumsalzes der 5-Acetyl-pyrrol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3366) (C., SILBER, *G.* 16, 382; *B.* 19, 1963). — Nadeln (aus Äther oder Wasser). Monoklin (domatisch?) (LA VALLE, *G.* 15, 316; *B.* 18, 1457; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 524). *F.*: 90° (SCH.). *Kp.*: 220°; flüchtig mit Wasserdampf (C., D., *G.* 13, 456; *B.* 16, 2349). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (SCHIFF, *B.* 10, 1502). — Die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Kalilauge führt zu α -Pyrrylglyoxylsäure (C., D., *G.* 13, 457; *B.* 16, 2350). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser entsteht β,γ -Dioxy- β,γ -di- α -pyrryl-butan (Syst. No. 3534) (D., Z.). Bei der Bromierung entstehen x-Brom-2-acetyl-pyrrol, 3,4(?)-Dibrom-2-acetyl-pyrrol, 3,4,5-Tribrom-2-acetyl-pyrrol und 3,4,5-Tribrom-2-dibromacetyl-pyrrol(?) (C., D., *G.* 13, 462; *B.* 16, 2354; C., S., *G.* 16, 44; *B.* 18, 1765). Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure 4-Nitro- und 5-Nitro-2-acetyl-pyrrol, 3,4(oder 4,5)-Dinitro-2-acetyl-pyrrol, 2,4-Dinitro-pyrrol (*F.*: 152°) und 2,5-Dinitro-pyrrol (*F.*: 173°) (C., S., *G.* 15, 317; 16, 350; *B.* 18, 1457; 19, 1081; vgl. RINKES, *R.* 53 [1934], 1167). Gibt beim Eintragen in gekühlte, rauchende Schwefelsäure (D.: 1,88) 2-Acetyl-pyrrol-sulfonsäure-(x), deren Kaliumsalz aus verd. Alkohol in Nadeln kristallisiert und in Wasser leicht löslich ist (C., S., *B.* 18, 879; *G.* 15, 175). Das Silbersalz liefert mit Methyljodid kein Methylderivat, sondern regeneriert 2-Acetyl-pyrrol (C., D., *G.* 15, 18; *B.* 17, 2952). Bei kurzem Kochen von 2-Acetyl-pyrrol mit Benzaldehyd in verd. Kalilauge wird 2-Cinnamoyl-pyrrol (S. 332) erhalten (C., D., *G.* 15, 12; *B.* 17, 2947). Beim Erwärmen mit Benzil in Kalilauge (D.: 1,27) auf dem Wasserbad entstehen α,α -Diphenyl- β -[α -pyrryl]-propionsäure (Syst. No. 3366) und α,α -Diphenyl- γ -[α -pyrryl]- Δ^{β} -crotonlacton (Syst. No. 4286) (ANGELL, *G.* 20, 554; *B.* 23, 1355). Gibt beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 230–250° 2,5-Diacetyl-pyrrol (C., D., *G.* 15, 19; *B.* 17, 2953). — $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{ON}$. Krystalle (C., D., *B.* 16, 2349).

Methyl- α -pyrryl-ketoxim $C_6H_5ON_2 = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ HC-NH \cdot \dot{C} \cdot C(CH_3) : N \cdot OH \end{array}$ *B.* Beim Kochen einer Lösung von 2-Acetyl-pyrrol in Methanol mit Hydroxylaminhydrochlorid und Soda (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 15, 10; *B.* 17, 2945). — Nadeln (aus Wasser). *F.* 145–146°.

Methyl- α -pyrryl-keton-phenylhydrazon $C_{12}H_{13}N_3 = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ HC-NH \cdot \dot{C} \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 2-Acetyl-pyrrol mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 15, 11; *B.* 17, 2946). — Krystallpulver (aus verd. Alkohol). *F.* 146–147°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht in Benzol.

1-Methyl-2-acetyl-pyrrol, Methyl-[N-methyl- α -pyrryl]-keton $C_7H_9ON = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ HC-N(CH_3) \cdot \dot{C} \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ *B.* Bei 12-stdg. Kochen von 1-Methyl-pyrrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 15, 18; *B.* 17, 2952). — Flüssig. *Kp.* 200–202°; schwer löslich in Wasser (C., D.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme (C., D.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat [1-Methyl-pyrryl-(2)]-glyoxylsäure (VARDA, *B.* 21, 2872).

x-Brom-2-acetyl-pyrrol $C_6H_5ONBr = HNC_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_3$ *B.* Beim Versetzen einer konzentrierten Lösung von 10 g 2-Acetyl-pyrrol in Eisessig mit 14 g Brom (gelöst in etwas Eisessig) (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 13, 462; *B.* 16, 2354). — Nadeln (aus Wasser). *F.* 107–108°. In kaltem Wasser schwerer löslich als 2-Acetyl-pyrrol. Leicht löslich in Kalilauge.

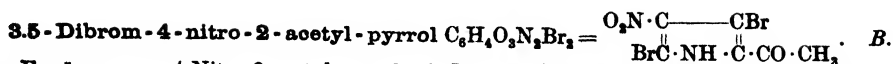
3.4-Dibrom-2-acetyl-pyrrol(?) $C_6H_5ONBr_2 = \begin{array}{c} BrC-CHBr(?) \\ | \quad | \\ HC-NH \cdot \dot{C} \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ *B.* Aus 2-Acetyl-pyrrol und 2 Mol Brom in Eisessig (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 13, 463; *B.* 16, 2355). — Nadeln (aus Wasser). *F.* 143–144°. Leicht löslich in Kalilauge.

3.4.5-Tribrom-2-acetyl-pyrrol $C_6H_4ONBr_3 = \begin{array}{c} BrC-CHBr \\ | \quad | \\ BrC-NH \cdot \dot{C} \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ *B.* Beim Einblasen von Bromdampf in eine wäßr. Lösung von 2-Acetyl-pyrrol (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 16, 44; *B.* 18, 1765). — Nadeln (aus Alkohol). *F.* 179°; fast unlöslich in Wasser, leicht in Äther; löslich in Natronlauge (C., S., *B.* 18, 1765). — Löst sich in kalter Salpetersäure (D. 1,5) unter Bildung von Dibrommaleinimid (C., S., *G.* 17, 274; *B.* 20, 2605).

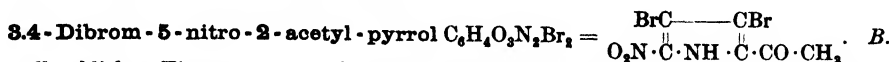
3.4.5-Tribrom-2-dibromacetyl-pyrrol(?) $C_6H_2ONBr_5 = \begin{array}{c} BrC-CHBr \\ | \quad | \\ BrC-NH \cdot \dot{C} \cdot CO \cdot CHBr_2 \end{array}$ *B.* Man versetzt eine Lösung von 2-Acetyl-pyrrol in Eisessig mit 4 Mol Brom und erwärmt kurze Zeit (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 13, 464; *B.* 16, 2356). — Nadeln (aus Eisessig). *F.* 200°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Eisessig.

4-Nitro-2-acetyl-pyrrol $C_6H_5O_3N_2 = \begin{array}{c} O_2N \cdot \dot{C} - CH \\ | \quad | \\ HC-NH \cdot \dot{C} \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ Zur Konstitution vgl. RINKES, *R.* 53 [1934], 1168. — *B.* Neben 5-Nitro-2-acetyl-pyrrol, 3.4(oder 4.5)-Dinitro-2-acetyl-pyrrol und anderen Produkten bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 2-Acetyl-pyrrol bei –18° (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 15, 317; 17, 275; *B.* 18, 1457; 20, 2605). — Prismen (aus Alkohol). Triklin (asymmetrisch?) (LA VALLE, *G.* 15, 319; *B.* 18, 1459; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 524). *F.* 197°; schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Äther, Benzol und Chloroform; löslich in Kalilauge (C., S., *B.* 18, 1458). — Liefert mit Bromwasser Dibrommaleinimid (C., S., *B.* 18, 1460), mit Brom in Eisessig 3.5-Dibrom-4-nitro-2-acetyl-pyrrol (*S.* 273) (C., S., *B.* 20, 2606). Beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure erhält man 2.4-Dinitro-pyrrol (*F.* 152°) und 3.4(oder 4.5)-Dinitro-2-acetyl-pyrrol (C., S., *B.* 18, 1463; vgl. R.). — $AgC_6H_4O_3N_2$. Gelbe Nadeln (C., S., *B.* 18, 1459).

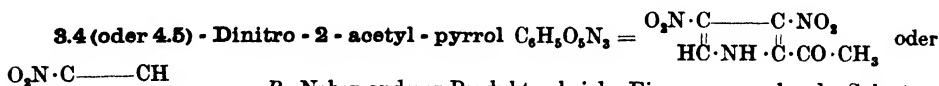
5-Nitro-2-acetyl-pyrrol $C_6H_5O_3N_2 = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ O_2N \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ Zur Konstitution vgl. RINKES, *R.* 53 [1934], 1168. — *B.* s. bei 4-Nitro-2-acetyl-pyrrol. — Nadeln (aus Wasser). *F.* 156°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und in warmem Benzol; löst sich in kalter Natronlauge oder Soda-Lösung und kann diesen Lösungen nicht durch Äther entzogen werden; gibt mit Silbernitrat in Gegenwart von Ammoniak eine gelbe Fällung (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 15, 328; *B.* 18, 1465).



Beim Erwärmen von 4-Nitro-2-acetyl-pyrrol mit Brom in Eisessig (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 17, 275; *B.* 20, 2606). — Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in heißem Wasser und Schwefelkohlenstoff.



Beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. 3.4-Dibrom-2.5-diacetyl-pyrrol in 10 Tle. Salpetersäure (D: 1,50) (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 17, 263; *B.* 20, 2596). — Nadeln (aus Alkohol). F: 206°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Essigester, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Löst sich leicht in Alkalilaugen und Alkalicarbonat-Lösungen mit intensiv gelber Farbe. — Geht durch Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure bei -18° in 3.4-Dibrom-2.5-dinitro-pyrrol über; bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Dibrommaleinimid.



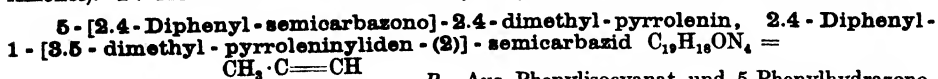
B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 2-Acetyl-pyrrol oder auf 4-Nitro-2-acetyl-pyrrol (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 15, 326; *B.* 18, 1463). — Gelbe Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Schmilzt (wasserhaltig) bei 106–107°; wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 114°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Benzol; löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösung.



3-Oximino-2.4-dimethyl-pyrrolenin (3-Nitroso-2.4-dimethyl-pyrrol) $C_6H_8ON_2$
 $= \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} C : N \cdot OH \\ | \\ HC \cdot N : \dot{C} \cdot CH_3 \end{array} \cdot B.$ Das Natriumsalz entsteht aus 2.4-Dimethyl-pyrrol, Amylnitrit und Natriumäthylat-Lösung (ANGELI, ANGELICO, CALVELLO, *R. A. L.* [5] 11 II, 17; ANGELICO, CALVELLO, *G.* 34 I, 43). — $NaC_6H_7ON_2$. Gelbrote, krystallinische, hygroskopische Masse. Beim Ansäuern einer mit Äther überschichteten, verdünnten wäßrigen Lösung mit verd. Schwefelsäure entsteht eine vorübergehende Grünfärbung des Äthers.



5-Phenylhydrazono-2.4-dimethyl-pyrrolenin bzw. **5-Benzolazo-2.4-dimethyl-pyrrol** $C_{11}H_{13}N_3 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C = CH \\ | \\ C_6H_5 \cdot NH : N : \dot{C} \cdot N : \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. $C_6H_5 \cdot N : N : \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \cdot B.$ Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol und Benzoldiazoniumchlorid in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (PLANCHER, SONCINI, *R. A. L.* [5] 10 I, 303; *G.* 32 II, 457). — Hellrote Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 118–119°. — Gibt mit Phenylisocyanat die nachstehende Verbindung.



Aus Phenylisocyanat und 5-Phenylhydrazono-2.4-dimethyl-pyrrolenin (s. o.) (PL., S., *R. A. L.* [5] 10 I, 303; *G.* 32 II, 458). — Krystalle (aus Petroläther). F: 70–71°.



3-Oximino-2.5-dimethyl-pyrrolenin (3-Nitroso-2.5-dimethyl-pyrrol) $C_6H_8ON_2 = \begin{array}{c} HC \text{---} C : N \cdot OH \\ | \\ CH_3 \cdot \dot{C} \cdot N : \dot{C} \cdot CH_3 \end{array} \cdot B.$ Das Natriumsalz entsteht aus 2.5-Dimethyl-pyrrol, Amylnitrit und Natriumäthylat-Lösung (ANGELI, ANGELICO, CALVELLO, *R. A. L.* [5] 11 II, 17; ANGELICO, CALVELLO, *G.* 34 I, 44). — $NaC_6H_7ON_2$. Goldgelbe, zerfließliche Nadeln. Liefert mit Hydroxylamin Hexantrioxim-(2.3.5) (Bd. I, S. 808).

3-Oximino-2.5-dimethyl-pyrrolenin-1-oxyd (1-Oxy-3-nitroso-2.5-dimethyl-pyrrol) $C_6H_9O_2N_2 = \begin{array}{c} HC \\ | \\ C:N-OH \end{array} \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C:N(O):C-CH_3 \end{array}$. B. Beim Behandeln von 1-Oxy-2.5-dimethyl-pyrrol (Bd. XX, S. 175) mit Natriumäthylat und Amylnitrit in Alkohol-Äther unter Kühlung (ÄNGELI, MARCHETTI, R. A. L. [5] 16 I, 273). — Orangefarbene Nadeln (aus Äther). Zersetzt sich gegen 80° . Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Benzol. — Bei der Einw. von Hydroxylamin entsteht Hexantrioxim-(2.3.5). Die wäßr. Lösung des Natriumsalzes liefert bei der Einw. von 25%iger Schwefelsäure das Oxim des 5-Methyl-3-acetyl-isoxazols (Syst. No. 4273). Liefert mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge das Dibenzoat des Hexanon-(5)-dioxims-(2.3) (Bd. IX, S. 295).

3-Phenylhydrazono-2.5-dimethyl-pyrrolenin bzw. **3-Benzolazo-2.5-dimethyl-pyrrol** $C_{15}H_{15}N_3 = \begin{array}{c} HC \\ | \\ C:N-NH-C_6H_5 \end{array} \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C:N:C-CH_3 \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HC \\ | \\ C:N:N-C_6H_5 \end{array} \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C:NH:C-CH_3 \end{array}$. B. Aus 2.5-Dimethyl-pyrrol, Benzoldiazoniumchlorid und Natriumacetat in Alkohol (O. FISCHER, HEPP, B. 19, 2258). — Gelbe Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 135° (PLANCHER, SONCINI, R. A. L. [5] 10 I, 303; G. 32 II, 460). Leicht löslich in Alkohol und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (F., H.). — Liefert beim Kochen mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung 1-Phenyl-5-methyl-3-acetyl-pyrazol-oxim (CASTELLANA, G. 36 II, 49; R. A. L. [5] 14 II, 242; 16 I, 771). Reagiert nicht mit Phenylisocyanat (P., S.).

4. Oxo-Verbindungen C_7H_9ON .

1. **6-Oxo-2.4-dimethyl-1.6-dihydro-pyridin**, **2.4-Dimethyl-pyridon-(6)** (Pseudolutidostyryl) $C_7H_9ON = \begin{array}{c} HC:C(CH_3) \cdot CH \\ | \\ OC-NH-C(CH_3)_2 \end{array}$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin, S. 51.

1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6) $C_8H_{11}ON = \begin{array}{c} HC:C(CH_3) \cdot CH \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Beim Erhitzen von 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid (HANTZSCH, B. 17, 2907). Entsteht auch beim Erhitzen von 1.2.4-Trimethyl-5-acetyl-pyridon-(6)-carbon-säure-(3)-äthylester (Syst. No. 3367) oder 1.2.4-Trimethyl-5-acetyl-pyridon-(6) (Syst. No. 3203) mit konz. Schwefelsäure oder mit konz. Salzsäure auf $160-180^\circ$ (H., B. 17, 1025; vgl. MUMM, HINGST, B. 56 [1923], 2307, 2312; M., A. 443 [1925], 279). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin). F: $90-92^\circ$ (H., B. 17, 2906 Anm.). Kp: 292° ; nicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin (H., B. 17, 1028). — Die Oxydation mit Kaliumpermanganat führt zu N-Methyl-oxamidsäure und anderen Produkten (H., B. 17, 2919). Wird von Zinn und Salzsäure oder von Natriumamalgam nicht angegriffen (H., B. 17, 1031). Liefert mit Phosphorpentachlorid bei 140° oder beim Einleiten von Chlor in die wäßr. Lösung 3.5-Dichlor-1.2.4-trimethyl-pyridon-(6) (H., B. 17, 1031). Bei kurzem Kochen mit verd. Salpetersäure entsteht 3(oder 5)-Nitro-1.2.4-trimethyl-pyridon-(6) (H., B. 17, 1032). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf $240-270^\circ$ oder beim Erhitzen des Hydrochlorids im Chlorwasserstoffstrom unter Bildung von 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyridin (H., B. 17, 2904). Wird durch Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen (H., B. 17, 1029). Reagiert mit Methyljodid unter Bildung einer sehr unbeständigen Verbindung (H., B. 17, 1031). — Salze: H., B. 17, 1029. — $C_8H_{11}ON + HCl + \frac{1}{2} H_2O$ (über Schwefelsäure). Nadeln. Verflüchtigt sich oberhalb 100° . Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{11}ON + HI$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Nadeln (aus Wasser). — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. — $2C_8H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2C_2H_5 \cdot OH$. Gelbe Nadeln.

3.5-Dichlor-1.2.4-trimethyl-pyridon-(6) $C_8H_9ONCl_2 = \begin{array}{c} ClC:C(CH_3) \cdot CCl \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Beim Erhitzen von 1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6) mit Phosphorpentachlorid auf 140° oder durch Einleiten von Chlor in eine wäßr. Lösung dieser Verbindung (HANTZSCH, B. 17, 1031). — Nadeln. F: 187° .

3.5-Dibrom-1.2.4-trimethyl-pyridon-(6) $C_8H_9ONBr_2 = \begin{array}{c} BrC:C(CH_3) \cdot CBr \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Beim Schütteln von 1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6) mit Bromwasser (HANTZSCH, B. 17, 1030). — Krystalle (aus Äther). F: 173° . Sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Äther, am leichtesten in Alkohol.

3 (oder 5)-Nitro-1.2.4-trimethyl-pyridon-(6) $C_8H_{10}O_2N_2 = \begin{array}{c} \text{HC}:\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{NO}_2 \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ oder $O_2N \cdot C:\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 1.2.4-Trimethyl-pyridon-(6) mit verd.

Salpetersäure (HANTZSCH, *B.* 17, 1032). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 161°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, leichter in heißem Alkohol und Chloroform.

2. 4-Oxo-2.6-dimethyl-1.4-dihydro-pyridin, 2.6-Dimethyl-pyridon-(4), Lutidon $C_8H_8ON = \begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-2.6-dimethyl-pyridin, *S.* 53.

2.6-Dimethyl-pyridon-(4)-phenylhydrazon, Lutidon-phenylhydrazon $C_{13}H_{15}N_3 = \text{HNC}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2:\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Aus Lutidon und Phenylhydrazin in mit Essigsäure angesäuertem Wasser (PETRENKO-KRITSCHENKO, MOSESCHWILI, *J. pr.* [2] 64, 496; P.-KR., STAMOGLU, *JK.* 34, 706; *C.* 1903 I, 167). — Blätter (aus Alkohol). *F.*: 125°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4), N-Methyl-lutidon $C_9H_{11}ON = \text{CH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O}$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-1.2.6-trimethyl-pyridiniumjodid mit verd. Natronlauge (MICHAELIS, HÖLKEN, *A.* 331, 256). Durch Erhitzen von Lutidon mit Methyljodid und Kali (M., HANTZSCH, *B.* 35, 3158). Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Lutidon mit Methyljodid und Methanol auf 140°; man zersetzt es in wäbr. Lösung durch Behandeln mit Silberoxyd (CONRAD, ECKHARDT, *B.* 22, 80). Beim Behandeln von 4-Methoxy- oder 4-Äthoxy-1.2.6-trimethyl-pyridiniumjodid mit Silberoxyd und Wasser (C., E.). Bei tagelangem Kochen von N-Methyl-thiolutidon mit verd. Salzsäure (M., H.). Beim Erhitzen von 1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3.5) auf 245—255° (C., GUTHZEIT, *B.* 20, 159; C., E.). — Nadeln mit 3 H₂O (aus Wasser); schmilzt wasserhaltig bei 110°, entwässert bei 244,5° (C., E.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (C., G.). — $C_9H_{11}ON + \text{HI}$. Krystalle. Schmilzt bei 242° zu einer roten Flüssigkeit; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme (C., E.). — $2C_9H_{11}ON + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Orangefarbene Krystalle (C., E.).

1.2.6-Trimethyl-pyridon-(4)-anil, N-Methyl-lutidon-anil $C_{14}H_{16}N_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, R. A. und A. A. KONOWALOWA, *B.* 54 [1921], 814; TSCH., *B.* 54, 823. — *B.* Das Hydrojodid (s. u.) entsteht aus 4-Chlor-2.6-dimethyl-pyridin-jodmethylat beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad, sowie bei der Einw. von Methyljodid auf 4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin; die freie Base erhält man aus dem Hydrojodid durch Fällen der wäbr. Lösung mit konz. Kalilauge (MICHAELIS, HILLMANN, *A.* 354, 95, 96). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Enthält 1 Mol Wasser, das beim Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 100—110° nicht abgespalten wird; bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt; *F.*: 115° (M., H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Äther (M., H.). Leicht löslich in allen Säuren; nimmt Kohlenoxyd aus der Luft auf (M., H.). — Das Hydrojodid geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Methyljodid in 4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin über (M., H.). Die freie Base liefert bei der Einw. von Methyljodid in siedendem Alkohol 4-Methylanilino-2.6-dimethyl-pyridin-jodmethylat (Syst. No. 3393) (M., H.). — Salze $C_{14}H_{16}N_2 + \text{HAc}$ bzw. Salze des 4-Anilino-2.6-dimethyl-pyridin-hydroxymethylats, 4-Anilino-lutidin-hydroxymethylats (Ac)(CH₃)NC₅H₄(CH₃)₂·NH·C₆H₅ — $C_{14}H_{16}N_2 + \text{HCl}$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). *F.*: 240° (M., H.). — $C_{14}H_{16}N_2 + \text{HI}$. Nadeln (aus Wasser). *F.*: 223° (M., H.). — $C_{14}H_{16}N_2 + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$. Rötliche Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 159° (M., H.). — $C_{14}H_{16}N_2 + \text{HgCl}_2$. Tafeln (aus Wasser). *F.*: 173° (M., H.). — $2C_{14}H_{16}N_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Gelbe Prismen (aus alkoh. Salzsäure). *F.*: 218° (M., H.). — Pikrat $C_{14}H_{16}N_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Grüngelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 178° (M., H.). — Rhodanid $C_{14}H_{16}N_2 + \text{HCNS}$. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 172° (M., H.). — $(C_{14}H_{16}N_2)_2 + \text{H}_2\text{PtCl}_6$. Gelbe Prismen aus HCl-haltigem Alkohol. *F.*: 218° (M., H.).

1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4), N-Phenyl-lutidon $C_{13}H_{13}ON = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.6-dimethyl-pyridon-(4)-carbonsäure-(3) auf 270° (CONRAD, GUTHZEIT, *B.* 20, 161). Zur Bildung aus „Dehydracetsäuremethyläther“ (PERKIN, *B.* 18, 683; *Soc.* 51, 498) vgl. diesen, Bd. XVII, S. 563. — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). *F.*: 197° (P.). Destilliert fast unzersetzt oberhalb 360° (C., G.). Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwerer in Benzol (P.). — $2C_{13}H_{13}ON + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (P.). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (C., G.). — Pikrat. Gelbe Blättchen. *F.*: 95°; schwer löslich (C., G.).

2.6-Dimethyl-thiopyridon - (4), α,α' -Dimethyl-thio- γ -pyridon, Thiolutidon

$C_7H_9NS = \begin{array}{c} HC \cdot CS \cdot CH \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 4-Mercapto-2.6-dimethyl-pyridin, S. 54.

1.2.6-Trimethyl-thiopyridon - (4), N-Methyl-thiolutidon $C_8H_{11}NS = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_2$: S. B. Aus 4-Chlor-1.2.6-trimethyl-pyridiniumjodid und 20%iger Kaliumhydro-sulfid-Lösung (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 257). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 267—268°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. Löst sich in wäßriger schwefliger Säure; aus der Lösung fällt eine gelbe, krystallinische Verbindung aus, die leicht Schwefeldioxyd abgibt. — Geht bei tagelangem Kochen mit verd. Salzsäure in N-Methyl-lutidon über. Bei der Einw. von Chlor in Wasser entsteht das Anhydrid des 2.6-Dimethyl-pyridin-sulfonsäure-(4)-hydroxymethylats (Syst. No. 3378). Gibt mit Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur 4-Methylmercapto-2.6-dimethyl-pyridin-jod-methylat (S. 55). — $C_8H_{11}NS + HCl$. Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: 233—234°.

1-Äthyl-2.6-dimethyl-thiopyridon - (4), N-Äthyl-thiolutidon $C_9H_{13}NS = C_2H_5 \cdot NC_5H_4(CH_3)_2$: S. B. Aus 4-Jod-1-äthyl-2.6-dimethyl-pyridiniumjodid und Kaliumhydro-sulfid-Lösung (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 258). — Gelbe Nadeln. F: 248°.

1.2.6-Trimethyl-selenopyridon - (4), N-Methyl-selenolutidon $C_8H_{11}NSe = CH_3 \cdot NC_5H_4(CH_3)_2$: Se. B. Durch Einw. von Kaliumselenid auf 4-Chlor-1.2.6-trimethyl-pyridiniumjodid in heißer wäßriger Lösung (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 261). — Braune Nadeln (aus Wasser). F: 268°. — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Säuren unter Abscheidung von Selen.

1-Äthyl-2.6-dimethyl-selenopyridon - (4), N-Äthyl-selenolutidon $C_9H_{13}NSe = C_2H_5 \cdot NC_5H_4(CH_3)_2$: Se. B. Aus 4-Jod-1-äthyl-2.6-dimethyl-pyridiniumjodid und Kalium-selenid (MICHAELIS, HÖLKEN, A. 331, 263). — Braunrote Nadeln. Schmilzt unscharf bei 254°.

3. 2'-Oxo-2-propyl-pyrrol, 2-Propionyl-pyrrol, Äthyl- α -pyrrol-keton

$C_7H_9ON = \begin{array}{c} HC \text{---} CH \\ | \quad | \\ HC \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CO \cdot C_2H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. ODDO, B. 43 [1910], 1015. — B. Beim Erhitzen von Pyrrol mit Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, B. 20, 1760). — Nadeln (aus Wasser). F: 52°; Kp: 222—225°; löst sich unzersezt in kochender Kalilauge (D., Z.). — AgC_7H_9ON . Krystallinischer Niederschlag (D., Z.).

4. 5'-Oxo-2-methyl-5-äthyl-pyrrol, 2-Methyl-5-acetyl-pyrrol $C_7H_9ON = \begin{array}{c} HC \text{---} CH \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. CIAMICIAN, SILBER, G. 17, 273; B. 20, 2604. — B. Aus 2-Methyl-pyrrol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 190° (DENNSTEDT, LEHNE, B. 22, 1919; vgl. CIAMICIAN, SILBER, G. 16, 353; B. 19, 1409). — Nadeln (aus Wasser). F: 85—86°; Kp: 240°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Petroläther (C., S., B. 19, 1410). — AgC_7H_9ON . Niederschlag (C., S., B. 19, 1410). — $C_7H_9ON + HCl + AuCl_3$. Nadelchen (ZANETTI, G. 23 II, 310).

3.4-Dibrom-2-methyl-5-acetyl-pyrrol $C_7H_7ONBr_2 = \begin{array}{c} BrC \text{---} CBr \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot CO \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$ B.

Beim Versetzen einer Lösung von 2-Methyl-5-acetyl-pyrrol in Schwefelkohlenstoff mit überschüssigem Brom (CIAMICIAN, SILBER, G. 17, 273; B. 20, 2604). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161—162°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,50) Dibrom-maleinimid.

5. 3'-Oxo-2.3.5-trimethyl-pyrrol, 2.5-Dimethyl-3-formyl-pyrrol, 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) $C_7H_9ON = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CHO \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CH_3 \end{array}$ B. Beim Erhitzen von

2.5-Dimethyl-pyrrol mit Chloroform und wäßrig-alkoholischer Kalilauge (PLANCHER, PONTI, R. A. L. [5] 18 II, 471). — Krystalle (aus Wasser). F: 144°. Sehr leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Essigester, schwer in Äther. — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung. Liefert mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure in alkoh. Lösung 2-[2.5-Dimethyl-pyrrol-(3)]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3653).

4-Nitro-phenylhydrason $C_9H_9O_2N_4 = HNC_6H_4(CH_3)_2 \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot NO_2$. B. Bei gelindem Erhitzen einer alkoh. Lösung von 2.5-Dimethyl-pyrrol-aldehyd-(3) mit 4-Nitro-phenylhydrasin und etwas Essigsäure (PLANCHER, PONTI, R. A. L. [5] 18 II, 472). — Granatrote Kryställchen (aus Alkohol). F: 234°.

5. Oxo-Verbindungen $C_8H_{11}ON$.

1. **2¹-Oxo-2.5-dithyl-pyrrol, 5-Äthyl-2-acetyl-pyrrol** $C_8H_{11}ON =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
B. Beim Erhitzen von 2-Äthyl-pyrrol mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 19, 2192). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 47°. Kp: 240—250°. Löslich in heißem Wasser. — Liefert mit Benzaldehyd und verd. Kalilauge 2-Äthyl-5-cinnamoyl-pyrrol. — $\text{AgC}_8\text{H}_{10}\text{ON}$. Krystalle.

2. **5¹-Oxo-2.3-dimethyl-5-äthyl-pyrrol, 2.3-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol**

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
B. Durch Erhitzen von 2.3-Dimethyl-pyrrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 190° (DENNSTEDT, *B.* 22, 1925). — Kp: 250° bis 260°. — Gibt beim Kochen mit Benzaldehyd und verd. Kalilauge 2.3-Dimethyl-5-cinnamoyl-pyrrol. — $\text{AgC}_8\text{H}_{10}\text{ON}$. Krystalle.

3. **3¹-Oxo-2.4-dimethyl-3-äthyl-pyrrol, 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol**

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
B. Durch Reduktion eines Gemisches von Acetylaceton und Isonitrosoaceton mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung (KNORR, LANGE, *B.* 35, 3007). Bei starkem Erhitzen von 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(5) (ZANETTI, LEVI, *G.* 24 I, 549). — Nadelchen (aus Essigester + Petroläther). F: 137° (K., LA.), 139—140° (Z., LE.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester (Z., LE.).

4. **5¹-Oxo-2.4-dimethyl-5-äthyl-pyrrol, 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol**

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C} \text{---} \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
B. Bei langsamem Destillieren von 2.4-Dimethyl-5-acetyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (MAGNANINI, *G.* 18, 448; *B.* 21, 2867). Beim Kochen von 2.4-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(3) (M., *G.* 18, 550; *B.* 21, 2875) oder 3.5-Dimethyl-pyrrol-carbonsäure-(2) (M., *G.* 19, 89; *B.* 22, 39) mit Essigsäureanhydrid. — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). Monoklin prismatisch (NEGRI, *B.* 21, 2868; vgl. *Groth, Ch. K.* 5, 528). F: 122° bis 123°; sublimiert schon bei 100° in Nadelchen; sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf; ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Petroläther (M., *B.* 21, 2867). — Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt; beim Kochen mit Salzsäure wird 2.4-Dimethyl-pyrrol erhalten (M., *B.* 21, 2867). — $C_8H_{11}ON + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$. Gelbe Nadeln (ZANETTI, *G.* 23 II, 310).

5. **3¹-Oxo-2.5-dimethyl-3-äthyl-pyrrol, 2.5-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol** $C_8H_{11}ON =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (MAGNANINI, *G.* 19, 282). — *B.* Aus $\alpha.\alpha.\beta$ -Triacetyl-äthan durch Erhitzen mit konz. Ammoniak auf 180° (MAGNANINI, *G.* 23 I, 465). Aus 2.5-Dimethyl-3-acetyl-furan (Bd. XVII, S. 298) und Ammoniak (D: 0,905) bei 110—115° (M., BENTIVOGLIO, *G.* 24 I, 436). Beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-4-acetyl-furan-carbonsäure-(3) (Bd. XVIII, S. 413) mit Ammoniak (D: 0,905) auf 100° (M., *G.* 19, 281; M., SCHEIDT, *G.* 23 I, 444; M., *G.* 23 I, 463). — Krystalle (aus Wasser oder Äther). F: 94,5° (M., *G.* 19, 283). — Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Kalilauge 2.5-Dimethyl-3-cinnamoyl-pyrrol (M., SCH., *G.* 23 I, 445). — $C_8H_{11}ON + \text{HCl}$. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 150°; wird durch Wasser hydrolysiert (M., *G.* 23 I, 466).

6. **Lactam der 2-Amino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)**

$$C_8H_{11}ON = \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \quad \text{C} \quad \text{CO} \end{array}$$
B. Beim Erhitzen von 2-Imino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 609) mit Anilin bis auf 200° (KÖTZ, MERKEL, *J. pr.* [2] 79, 112). Wird ferner erhalten beim Erhitzen von 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 608, 8c) mit Hexahydroanilin (K., M.). — Nadeln (aus Methanol). F: 261° (Zers.).

6. Oxo-Verbindungen $C_9H_{13}ON$.

1. **2¹-Oxo-2-äthyl-5-isopropyl-pyrrol, 5-Isopropyl-2-acetyl-pyrrol**

$$\begin{array}{c} \text{HC} \text{---} \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
B. Beim Kochen von 2-Isopropyl-pyrrol mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* 20, 852). —

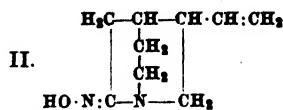
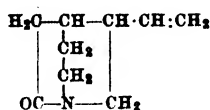
Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, B. 20, 853; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 527). F: 64°. Kp: 251°. — Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. — $AgC_9H_{11}ON$. Farblose Krystallmasse.

2. 6-Oxo-3-vinyl-chinuclidin

$C_9H_{11}ON$, Formel I.

6-Oximino-3-vinyl-chinuclidin I.

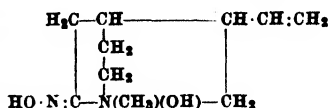
$C_9H_{11}ON_2$, Formel II. B. Bei der Spaltung von Chininon (Syst. No.



3635) mit Amylnitrit in Natriumäthylat-Lösung, neben Chininsäure (RABE, KULIGA, A. 365, 361). Durch Spaltung von Cinchoninon (Syst. No. 3572) mit Amylnitrit in Natriumäthylat-Lösung, neben Cinchoninsäure (RABE, B. 41, 68). — Nadeln (aus Äther + Ligroin), Prismen (aus Essigester). F: 146–147° (R.). Sublimiert unterhalb seines Schmelzpunktes (R.). Flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Äther und Essigester, schwer in Ligroin (R.). — Liefert bei der Hydrolyse mit Salzsäure Merochinen (Syst. No. 3245) (R.).

6-Oximino-3-vinyl-chinuclidin-hydroxymethylat

$C_{10}H_{13}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{10}H_{17}ON_2 \cdot I$. Krystalle (aus Methanol). F: 224° (Zers.); löslich in Alkalien, aus denen es durch Kohlendioxyd wieder abgeschieden wird (RABE, B. 41, 69).



7. 3¹-Oxo-2.3.5-triäthyl-pyrrol, 2.5-Diäthyl-3-acetyl-pyrrol $C_{10}H_{15}ON =$

$HC-CO-CH_3$. B. Aus 2.5-Diäthyl-pyrrol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 190° (DENNSTEDT, B. 23, 2566). — Prismen (aus Benzol). Monoklin (FOCK, B. 23, 2566). F: 98°. Kp: 295–300°.

8. Lactam der 3-Amino-p-menthen-(3)-carbonsäure-(8) $C_{11}H_{17}ON =$

$CH_3 \cdot HC < \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \begin{array}{c} NH \\ C \end{array} \begin{array}{c} CO \\ C(CH_3)_2 \end{array}$. B. Bei kurzem Kochen von Pulegon mit Kaliumcyanid und verd. Alkohol (CLARKE, LAPWORTH, Soc. 89, 1873). Beim Schütteln des Lactons der p-Menthen-(3)-ol-(3)-carbonsäure-(8) (Bd. XVII, S. 303) mit Ammoniak (D: 0,880) (C., L.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D^{20}$: +66,6° (Alkohol; c = 1). — Liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. Kalilauge, konz. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure Menthoncarbonsäure-(8) (Bd. X, S. 625).

9. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{19}ON$.

1. 5¹(oder 4¹)-Oxo-2.3.4.5-tetraäthyl-pyrrol, 2.3.4(oder 2.3.5)-Triäthyl-5(oder 4)-acetyl-pyrrol $C_{12}H_{19}ON = HNC_4(C_2H_5)_3 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 2.3.4(oder 2.3.5)-Triäthyl-pyrrol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 190° (DENNSTEDT, B. 23, 2567). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (FOCK, B. 23, 2567). F: 138°.

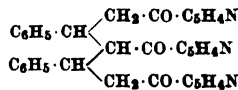
2. Lactam der [3-Amino-p-menthen-(3)-yl-(8)]-essigsäure $C_{11}H_{19}ON =$

$CH_3 \cdot HC < \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{c} C \\ C \end{array} \begin{array}{c} NH \\ NH \end{array} \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} > CH_2$. B. Bei 8-stdg. Erhitzen von Menthon-essigsäure-(8)-äthylester (Bd. X, S. 629) mit alkoh. Ammoniak auf 100° (VORLÄNDER, MAY, KÖNIG, A. 345, 195). Neben einer bei ca. 125° schmelzenden Amidsäure beim Erhitzen von Menthonmalonsäure-dimethyl- oder -diäthylester (Bd. X, S. 851) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100° (V., KÖTHNER, A. 345, 178). Aus der Anhydroverbindung $C_{12}H_{19}O_4$ (Dilacton der [3.3-Dioxy-p-menthyl-(8)]-malonsäure; Bd. X, S. 851) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° oder beim Einleiten von Ammoniak in die geschmolzene Verbindung (V., M., KÖNIG). Bei 2-tägigem Behandeln des Lactons der [3-Oxy-p-menthen-(3)-yl-(8)]-essigsäure (Bd. XVII, S. 304) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (V., M., KÖNIG). Bei 6–7-stdg. Erhitzen des Lactons des Pulegon-malonsäure-monoäthylesters (Bd. XVIII, S. 416) mit alkoh. Ammoniak (V., KÖTH.). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 140–141°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in kaltem Wasser, reichlicher beim Erwärmen; schwer löslich in verd. Salzsäure, verd. Natronlauge und wäßr. Ammoniak (V., M., KÖNIG). $[\alpha]_D^{20}$: +66° (Alkohol; c = 1,6) (V., M., KÖNIG).

4. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}ON$.

1. Oxo-Verbindungen C_7H_7ON .

1. **2¹-Oxo-2-äthyl-pyridin, 2-Acetyl-pyridin, Methyl- α -pyridyl-keton** C_7H_7ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von picolinsäurem Calcium mit Calciumacetat (C. ENGLER, ROSUMOW, *B.* **24**, 2527). Beim Erhitzen von β -Oxo- β -[α -pyridyl]-propionsäure-äthylester mit verd. Salzsäure bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung (PINNER, *B.* **34**, 4240). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp: 192° (unkorr.) (E., R.), 188—189° (P.). Flüchtigt mit Wasserdampf (E., R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und in Säuren (E., R.). — Mit Methyljodid entsteht ein Jodmethylat vom Schmelzpunkt 161°, mit Äthyljodid ein Jodäthylat vom Schmelzpunkt 205° (E., R.). Liefert bei der Kondensation mit Benzaldehyd in verd. Natronlauge Styryl- α -pyridyl-keton (S. 340); überschüssiges Methyl- α -pyridyl-keton reagiert mit Benzaldehyd in alkoh. Natronlauge unter Bildung von „Benzal-bis-methyl- α -pyridyl-keton“ $C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot C_5H_4N)_2$ (Syst. No. 3601) oder „Dibenzal-tris-methyl- α -pyridyl-keton“ (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3889) (C. ENGLER, A. ENGLER, *B.* **35**, 4061). Liefert mit 2-Nitro-benzaldehyd in verd. Alkohol in Gegenwart von Natronlauge je nach den Versuchsbedingungen [β -Oxy- β -(2-nitro-phenyl)-äthyl]- α -pyridyl-keton (Syst. No. 3239), 2 stereoisomere [2-Nitro-styryl]- α -pyridyl-ketone (S. 340) und Indigo (Syst. No. 3599) (C. E., A. E.). Bei der Einw. von überschüssiger wasserfreier Blausäure erhält man ein Cyanhydrin, das in salzsaurer, mit Chlorwasserstoff gesättigter Lösung Methyl- α -pyridyl-carbinol (S. 50) liefert (P.). — $C_7H_7ON + HCl$. Zerflüßlich. F: 183—185° (Zers.) (P.). — $C_7H_7ON + HNO_3$. F: 125° (Zers.) (P.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 150° (E., R.). — $2C_7H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. F: 220° (P.). Ziemlich schwer löslich. — Pikrat. Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 131° (E., R.).

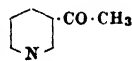


Methyl- α -pyridyl-ketoxim $C_7H_7ON_2 = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. *B.* Aus Methyl- α -pyridyl-keton und salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Natronlauge (E., R., *B.* **24**, 2528) oder Kaliumcarbonat-Lösung (P., *B.* **34**, 4241). — Nadeln (aus Äther + Benzin), Prismen (aus Äther). F: 120° (E., R.), 121° (P.). Löslich in heißem Wasser (E., R.), ziemlich schwer löslich in Äther (P.).

Methyl- α -pyridyl-keton-phenylhydrazon $C_{13}H_{13}N_3 = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Methyl- α -pyridyl-keton und Phenylhydrazin (E., R., *B.* **24**, 2528). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 155°.

Methyl- α -pyridyl-keton-[4-sulfo-phenylhydrazon] $C_{13}H_{13}O_3N_3S = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Bei längerem Kochen von Methyl- α -pyridyl-keton mit einer wäßr. Lösung von Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (E., R., *B.* **24**, 2529). — Gelber Niederschlag. Schmilzt noch nicht bei 300°. Unlöslich in neutralen Lösungsmitteln.

2. **3¹-Oxo-3-äthyl-pyridin, 3-Acetyl-pyridin, Methyl- β -pyridyl-keton** C_7H_7ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der trocknen Destillation von nicotinsäurem Calcium mit Calciumacetat, in schlechterer Ausbeute bei der Destillation von saurem chinolinsäurem Calcium mit Calciumacetat; man isoliert das Keton über das Phenylhydrazon (ENGLER, KIRBY, *B.* **22**, 597). — Flüssig. Kp: 220°. Leicht löslich in Säuren. — $C_7H_7ON + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 158°. Leicht löslich in heißem Wasser.



Methyl- β -pyridyl-ketoxim $C_7H_7ON_2 = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. *B.* Beim Vermischen von Methyl- β -pyridyl-keton mit Hydroxylamin (E., K., *B.* **22**, 598). — Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 112°. — $C_7H_7ON_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 204°.

Methyl- β -pyridyl-keton-phenylhydrazon $C_{13}H_{13}N_3 = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Methyl- β -pyridyl-keton mit Phenylhydrazin und Zusatz von Alkohol (E., K., *B.* **22**, 598). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (unkorr.).

3. **4¹-Oxo-4-äthyl-pyridin, 4-Acetyl-pyridin, Methyl- γ -pyridyl-keton** C_7H_7ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des rohen Natriumsalzes des β -Oxo- β -[γ -pyridyl]-propionsäure-äthylesters mit verd. Salzsäure bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung (PINNER, *B.* **34**, 4250). — Öl. Kp: 212° bis 214°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum löslich in Wasser. Sehr leicht löslich in Säuren. — $C_7H_7ON + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°. — $2C_7H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen. F: 205°. — Pikrat $C_7H_7ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 129—130°.



Methyl- γ -pyridyl-ketoxim $C_7H_7ON_2 = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. *B.* Aus Methyl- γ -pyridyl-keton, salzsaurem Hydroxylamin und Kaliumcarbonat (P., *B.* **34**, 4251). — Nadeln (aus Benzol). F: 142°.

Methyl- γ -pyridyl-keton-phenylhydrazon $C_{11}H_{11}N_2 = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$.
B. Aus Methyl- γ -pyridyl-keton und Phenylhydrazin (P., *B.* 34, 4251). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 150°.

2. Oxo-Verbindungen C_8H_9ON .

1. **2¹-Oxo-2-propyl-pyridin, 2-Propionyl-pyridin, Äthyl- α -pyridyl-keton** C_8H_9ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches aus picolinsäurem und propionsäurem Calcium (ENGLER, BAUER, *B.* 24, 2530). Beim Erwärmen von β -Oxo- β -[α -pyridyl]-isobuttersäure-äthylester mit verd. Salzsäure (PINNER, *B.* 34, 4242). — Eigentümlich riechende Flüssigkeit. Kp: 205° (unkorr.) (E., B.; P.). Löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser; löslich in Säuren (E., B.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in verd. Alkohol zunächst α, α' -Di-äthyl- α, α' -di- α -pyridyl-glykol (Syst. No. 3536); längere Einw. von Natriumamalgam bei 30–40° führt zu Äthyl- α -pyridyl-carbinol (S. 56) (E., B., *B.* 24, 2532). Dieses entsteht auch bei mehrtägigem Kochen einer alkoh. Lösung von Äthyl- α -pyridyl-keton mit Zinkstaub (E., B., *B.* 24, 2533). Beim Aufgießen einer heißen alkoholischen Lösung von Äthyl- α -pyridyl-keton auf Natrium erhält man hochschmelzendes und niedrighschmelzendes Äthyl- α -piperidyl-carbinol (S. 6 u. 7) sowie inaktives Coniin (Bd. XX, S. 119) (E., B., *B.* 24, 2533; 27, 1775; vgl. E., KRONSTEIN, *B.* 27, 1783). Liefert beim Erwärmen mit Äthyljodid in alkoh. Lösung im Rohr auf dem Wasserbad das bei 160° schmelzende Jodäthylat (E., B., *B.* 24, 2530). — $C_8H_9ON + HCl$. Zerfließliche Prismen. F: 148–150° (P.). — $C_8H_9ON + HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser) (E., B., *B.* 24, 2530). — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. F: 188° (P.).

Äthyl- α -pyridyl-ketoxim $C_8H_9ON_2 = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. *B.* Man vermischt Äthyl- α -pyridyl-keton mit wäbr. Hydroxylamin-Lösung und setzt Natronlauge zu (E., B., *B.* 24, 2531). — Nadeln (aus Wasser oder aus Äther + Benzin). F: 106°. Die (nicht näher untersuchte) Acetylverbindung schmilzt bei ca. 46°.

Benzoat $C_{11}H_{11}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle (aus Petroläther oder Benzol). F: 69° (E., B., *B.* 24, 2531).

Äthyl- α -pyridyl-keton-phenylhydrazon $C_{11}H_{11}N_2 = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl- α -pyridyl-keton und Phenylhydrazin in wenig Äther (PINNER, *B.* 34, 4243). — Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 142° (ENGLER, BAUER, *B.* 24, 2531), 140–143° (P.). Zersetzt sich an der Luft (E., B.).

Äthyl- α -pyridyl-keton-[4-sulfo-phenylhydrazon] $C_{11}H_{11}O_2N_2S = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Eintragen heißer Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4)-Lösung in eine salzsaure Lösung von Äthyl- α -pyridyl-keton (E., B., *B.* 24, 2531). — Krystalle. F: 268°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

2. **3¹-Oxo-3-propyl-pyridin, 3-Propionyl-pyridin, Äthyl- β -pyridyl-keton** C_8H_9ON , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches aus nicotinsäurem und propionsäurem Calcium (ENGLER, *B.* 24, 2539). — Hellgelbe Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp: 230–232°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $C_8H_9ON + HgCl_2$. F: 130°.

Äthyl- β -pyridyl-ketoxim $C_8H_9ON_2 = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$. *B.* Aus Äthyl- β -pyridyl-keton, Hydroxylamin und Natronlauge (E., *B.* 24, 2540). — Nadeln (aus Äther + etwas Ligroin). F: 115°.

Äthyl- β -pyridyl-keton-phenylhydrazon $C_{11}H_{11}N_2 = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthyl- β -pyridyl-keton und Phenylhydrazin (E., *B.* 24, 2539). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (unkorr.). Unbeständig.

Äthyl- β -pyridyl-keton-[4-sulfo-phenylhydrazon] $C_{11}H_{11}O_2N_2S = NC_5H_4 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Vermischen einer salzsauren Lösung von Äthyl- β -pyridyl-keton mit einer heißen Lösung von Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (E., *B.* 24, 2540). — Hellgelbe Nadelchen. F: 235° (unkorr.).

3. **4¹-Oxo-4-propyl-pyridin, 4-Propionyl-pyridin, Äthyl- γ -pyridyl-keton** C_8H_9ON , s. nebenstehende Formel.

4-Propionyl-pyridin-hydroxymethylat, 1-Methyl-4-propionyl-pyridiniumhydroxyd $C_8H_{11}O_2N = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man das Natriumsalz des β -Oxo- β -[γ -pyridyl]-propionsäure-äthylesters mit überschüssigem Methyljodid bis zum Eintritt neutraler Reaktion kocht und das Reaktionsprodukt durch Erwärmen mit verd. Salzsäure zersetzt (PINNER, *B.* 34, 4251). — Chlorid. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol). — $C_8H_{11}ON \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Tafelchen. F: 163–164°. — $2C_8H_{11}ON \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 205° (Zers.).

4. **5¹-Oxo-2-methyl-5-äthyl-pyridin, 2-Methyl-5-acetyl-pyridin** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-5-[α -oxy-äthyl]-pyridin mit Chromsäure in konz. Essigsäure auf dem Wasserbad (KNUDSEN, *B.* 25, 2988; 28, 1765). — Aromatisch riechendes Öl. Kp: 232° bis 233° (K., *B.* 28, 1765). Leicht löslich in Wasser (K., *B.* 25, 2988). Liefert beim Aufbewahren mit der berechneten Menge wasserfreier Blausäure α -[6-Methyl-pyridyl-(3)]-milchsäurenitril (Syst. No. 3334) (K., *B.* 28, 1765). — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. F: 195° (Zers.); löslich in Wasser (K., *B.* 28, 1765).

Oxim $C_9H_{11}ON_2 = NC_5H_4(CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. *B.* Aus 5¹-Oxo-2-methyl-5-äthyl-pyridin und Hydroxylamin bei Wasserbadtemperatur (K., *B.* 25, 2989; 28, 1765). — Stäbchen (aus verd. Alkohol). F: 182°; sehr schwer löslich in Wasser (K., *B.* 25, 2989).

5. **6¹-Oxo-2-methyl-6-äthyl-pyridin, 2-Methyl-6-acetyl-pyridin** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von β -Oxo- β -[6-methyl-pyridyl-(2)]-propionsäure-äthylester mit verd. Salzsäure (PINNER, *B.* 34, 4253). — Öl. Kp: 198—200°. — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, kristallinischer Niederschlag. F: 162°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

3. Oxo-Verbindungen $C_9H_{11}ON$.

1. **2¹-Oxo-2-butyl-pyridin, 2-Butyryl-pyridin, Propyl- α -pyridyl-keton** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches aus picolinsäurem und buttersäurem Calcium (ENGLER, MAJMON, *B.* 24, 2536). Beim Kochen einer alkoh. Lösung des Natriumsalzes des β -Oxo- β -[α -pyridyl]-propionsäure-äthylesters mit Äthylbromid und Erhitzen des entstandenen rohen β -Oxo- α -äthyl- β -[α -pyridyl]-propionsäure-äthylesters mit verd. Salzsäure (PINNER, *B.* 34, 4243). — Öl von charakteristischem Geruch. Kp: 216—220° (E., M.), 217—218° (P.). Löslich in Säuren (E., M.). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäbrig-alkoholischer Lösung α,α' -Dipropyl- α,α' -di- α -pyridyl-glykol (Syst. No. 3536) und wenig Propyl- α -pyridyl-carbinol (S. 58) (E., M.). Beim Erwärmen mit Methyljodid in Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad erhält man das Jodmethylat [gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther); F: 79°; leicht löslich in Wasser und Alkohol]. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: ca. 78°. — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Unlöslich in Wasser und Alkohol (E., M.). — Pikrat $C_9H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 75° (P.).

Propyl- α -pyridyl-ketoxim $C_9H_{11}ON_2 = NC_5H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot N \cdot OH$. *B.* Beim Eindampfen von Propyl- α -pyridyl-keton mit einer alkoh. Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Zersetzen des Rückstandes mit Natronlauge (E., M., *B.* 24, 2537). — Nadeln (aus Petroläther). F: 48°.

Benzozat $C_{16}H_{16}O_2N_2 = NC_5H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gelbliche Blättchen (aus Benzol). F: 56—57° (E., M., *B.* 24, 2537). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Leicht löslich in Säuren.

Propyl- α -pyridyl-keton-phenylhydrazon $C_{16}H_{17}N_3 = NC_5H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 82° (E., M., *B.* 24, 2537). Unbeständig.

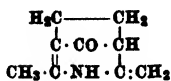
Propyl- α -pyridyl-keton-[4-sulfo-phenylhydrazon] $C_{15}H_{17}O_3N_3S = NC_5H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Kochen von Propyl- α -pyridyl-keton mit Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) in Wasser (E., M., *B.* 24, 2537). — Gelbe Nadeln. F: 251°. Löslich in Alkohol und Äther.

2. **3¹-Oxo-3-butyl-pyridin, 3-Butyryl-pyridin, Propyl- β -pyridyl-keton** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation eines Gemisches aus nicotinsäurem und buttersäurem Calcium (ENGLER, *B.* 24, 2541). — Coniinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 246—252°. Löslich in Alkohol, Äther und Säuren. Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid in Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad das entsprechende Jodäthylat (gelbliche Krystalle; F: 192°).

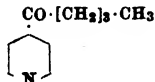
Phenylhydrazon $C_{15}H_{17}N_3 = NC_5H_4 \cdot C(CH_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbe Krystalle. F: 182°; löslich in Alkohol (E., *B.* 24, 2541).

3. **4¹-Oxo-4-butyl-pyridin, 4-Butyryl-pyridin, Propyl- γ -pyridyl-keton** $C_9H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt Äthylbromid auf das Natriumsalz des β -Oxo- β -[γ -pyridyl]-propionsäure-äthylesters einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit warmer Salzsäure (PINNER, *B.* 34, 4252). — Kp: 229—231°. — Pikrat $C_9H_{11}ON + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 96°. Ziemlich schwer löslich.

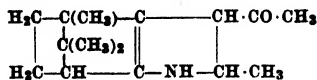
4. **4-Oxo-6-methyl-2-methylen-3,5-äthylen-1,2,3,4-tetrahydro-pyridin** $C_8H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Oxo-6-methyl-2-methylen-3,5-äthylen-[1,4-pyran]-dihydrid-(2,3) (Bd. XVII, S. 308) mit konz. Ammoniak im Rohr auf 135–140° (BAIN, Soc. 91, 550). — Bläugelbe Masse. F: 97–98°. Kp₂₅: 280–285°. Einw. von verd. Chromsäure: B., Soc. 91, 547.



4. **4¹-Oxo-4-n-amyI-pyridin, 4-n-Valeryl-pyridin, Butyl-γ-pyridyl-keton** $C_{10}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Man läßt Propylbromid auf das Natriumsalz des β-Oxo-β-[γ-pyridyl]-propionsäure-äthylester einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit warmer Salzsäure (PINNER, B. 34, 4252). — Kp: 239–240°. — Pikrat $C_{10}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln. F: 101°.



5. **5-Methyl-4-acetyl-4,5-dihydro-[bornyleno-3',2':2,3-pyrrol]¹⁾, „2-Methyl-3-acetyl-camphenpyrrolin“** $C_{16}H_{23}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei allmählichem Eintragen von Zinkstaub in eine siedende Lösung von „α-2-Methyl-3-acetyl-camphenpyrrol“ (S. 301) in Eisessig (DUDEN, TREFF, A. 313, 39). — Fast farbloses, campherähnlich riechendes Öl. Kp₁₀: 226–228°. D₄: 1,0164. n_D²⁰: 1,5005. Schwer löslich in Wasser. Verhält sich bei der Titration gegen Methylorange wie eine einwertige Base. — Reduziert heiße FEHLINGSche Lösung nicht. Wird durch Permanganat rasch oxydiert. Liefert bei gelindem Erwärmen mit Silbersulfat in Gegenwart von Infusorienerde wenig 5-Methyl-4-acetyl-[bornyleno-3',2':2,3-pyrrol]. Bei der Reduktion mit Natrium in alkoh. Lösung oder mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung erhält man 2 diastereoisomere 5-Methyl-4-[α-oxy-äthyl]-2,3,4,5-tetrahydro-[bornyleno-3',2':2,3-pyrrole] (S. 43). — Pikrat $C_{16}H_{23}ON + C_6H_5O_7N_3$. Nadelchen (aus Alkohol). F: 133–134°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.



5. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}ON$.

1. **Lactam der Anthranilsäure** C_7H_5ON , s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution wurde früher dem Anthranil (Syst. No. 4195) zugeschrieben.



Lactam der N-Benzyl-anthranilsäure(?), „Benzylanthranil“ $C_{14}H_{11}ON$ = $C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CO \\ | \\ N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$ (?). B. Durch Einw. von Phosphoroxychlorid auf N-Benzyl-anthranilsäure in Toluol (FRANCO, Z. Kr. 42, 70). — Monokline Prismen. F: 153,5–154°.

Lactam oder Aslacton der N-Acetyl-anthranilsäure, „Acetyl-anthranil“ $C_9H_7O_2N$ = $C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CO \\ | \\ N \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ oder $C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CO \cdot O \\ | \quad | \\ N = C \cdot CH_3 \end{array}$ wird nach der zweiten Formel in Syst. No. 4279 abgehandelt.

Lactam oder Aslacton der N-Benzoyl-anthranilsäure, „Benzoyl-anthranil“ $C_{14}H_9O_2N$ = $C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CO \\ | \\ N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$ oder $C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CO \cdot O \\ | \quad | \\ N = C \cdot C_6H_5 \end{array}$ wird nach der zweiten Formel in Syst. No. 4283 abgehandelt.

Lactam oder Aslacton der N-Propionyl-6-nitro-anthranilsäure, „Propionyl-nitroanthranil“ $C_{10}H_5O_4N_2$ = $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ | \\ N \cdot CO \cdot C_2H_5 \end{array}$ oder $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \cdot O \\ | \quad | \\ N = C \cdot C_2H_5 \end{array}$ wird nach der zweiten Formel in Syst. No. 4279 abgehandelt.

2. Oxo-Verbindungen C_8H_7ON .

1. **2-Oxo-indolin. Oxindol** C_8H_7ON , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. Die Stellungsbezeichnung gilt auch für die vom Namen „Oxindol“ abgeleiteten Namen. — B. Bei der Reduktion von 2-Nitro-phenylessigsäure mit Zinn und Salzsäure (BAEYER, B. 11, 583). Neben überwiegenden Mengen N-Oxy-oxindol bei der Reduktion von



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

2-Nitro-phenylessigsäure mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure bei ca. 30° (REISSERT, *B.* 41, 3925). Durch Reduktion von [2-Nitro-phenylessigsäure]-anilid mit Zinnchlorür und Salzsäure, neben sehr wenig [2-Amino-phenylessigsäure]-anilid (KÖNIG, REISSERT, *B.* 32, 793). Aus 2-Acetamino-mandelsäure beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder mit Natriumamalgam (SUIDA, *B.* 11, 586). Beim Erhitzen von β -Acetyl-phenylhydrazin mit frisch ausgeglühtem Kalk auf 200—220° (BRUNNER, *M.* 18, 531, 532). Bei der Destillation von 3(?)-Chlor-indol (Bd. XX, S. 309) mit Wasserdampf in Gegenwart von etwas Salzsäure (MAZZARA, BORGIO, *G.* 35 II, 565; vgl. *G.* 35 II, 324). Beim Erhitzen von Isatin- β -hydrazon auf 255° unter 90 mm Druck (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 189). Durch Reduktion von Dioxindol (Syst. No. 3239) mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 29, 30). — Nadeln (aus Wasser), Nadeln und Prismen (aus Petroläther), Prismen oder Blättchen (aus Benzol). *F.* 126° (*R.*, *B.* 41, 3926), 125° (*M.*, *Bo.*, *G.* 35 II, 324), 123° (*Br.*), 120° (*BAEY.*, *KN.*, *A.* 140, 30). *Kp₇₆₀*: 227° (*Cv.*, *Th.*); *Kp₁₇*: ca. 195° (WAHL, BAGARD, *C. r.* 149, 133; *Bl.* [4] 5, 1035). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: ca. 950,5 kcal/Mol (BERTHELOT, ANDRÉ, *C. r.* 128, 970). Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (BAEY., *KN.*, *A.* 140, 30). Löst sich in Alkalien leichter als in Wasser; wird der alkal. Lösung durch Äther entzogen (BAEY., COMSTOCK, *B.* 16, 1704). Einfluß von Oxindol auf die Elektrocappillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] 9, 116.

Oxindol reduziert ammoniakalische Silber-Lösung bei längerem Kochen unter Bildung eines Silberspiegels (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 31). Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub Indol (BAEY., *A.* 140, 296; *A. Spl.* 7, 56). Liefert beim Behandeln mit Bromwasser α -Brom-oxindol (*S.* 285); beim Zufügen von überschüssigem Brom zu einer wäßr. Lösung von Oxindol und Erwärmen der Lösung erhält man α,α,α -Tribrom-oxindol (*S.* 285) (BAEY., *K.*, *A.* 140, 32, 33). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine verdünnte wäßrige Lösung von Oxindol entsteht Isatin- β -oxim (Syst. No. 3206) (BAEY., *K.*, *A.* 140, 34). Oxindol gibt beim Nitrieren mit Kaliumnitrat + konz. Schwefelsäure 6-Nitro-oxindol (BAEY., *B.* 12, 1313; vgl. BORSCHKE, WEUSSMANN, FRITZSCHE, *B.* 57 [1924], 1149). Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 50—60° 2,3-Dichlor-indol (BAEY., *B.* 12, 458). Liefert beim Erhitzen mit Barytwasser auf 150° ein in Wasser leicht lösliches Bariumsalz (Bariumsalz der 2-Amino-phenylessigsäure?), das beim Ansäuern wieder in Oxindol übergeht (BAEY., COMSTOCK, *B.* 16, 1705). Liefert beim Erhitzen mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung N-Äthyl-oxindol (s. u.) (BAEY., *C.*, *B.* 16, 1705). Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Piperidin in Methylalkohol auf dem Wasserbad 3-Benzal-oxindol (WAHL, BAGARD, *C. r.* 149, 133; *Bl.* [4] 5, 1036). Liefert mit Isatinchlorid (*S.* 302) in siedendem Benzol Indirubin (Syst. No. 3599) (W., BAG., *C. r.* 148, 719; *Bl.* [4] 5, 1044). Gibt mit Isatin und konz. Salzsäure in Eisessig auf dem Wasserbad Bis-[indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (W., BAG., *C. r.* 148, 718; *Bl.* [4] 5, 1040). — Die Lösung von Oxindol in konz. Schwefelsäure ist farblos und wird auf Zusatz von festem Kaliumdichromat erst violett, dann blutrot (BRUNNER, *M.* 18, 533). — $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{ON}$. *B.* Aus Oxindol und Natriumamalgam in warmem Benzol (WHEELER, *Am.* 23, 465). — $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{ON}$. Voluminöser, flockiger Niederschlag (BAEY., *K.*, *A.* 140, 31). — $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON} + \text{HCl}$. Hygroskopische Nadeln (BAEY., *K.*, *A.* 140, 32). Leicht löslich in Wasser.

2-[Carbäthoxy-imino]-indolin bzw. 2-[Carbäthoxy-amino]-indol, [Indolyl-(2)]-urethan $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\langle\frac{\text{CH}_2}{\text{NH}}\rangle\text{C:N}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_4\langle\frac{\text{CH}}{\text{NH}}\rangle\text{C:NH}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. *B.* Beim Kochen von Indol-carbonsäure-(2)-azid mit absol. Alkohol (PICCININI, SALMONI, *G.* 32 I, 253). — Prismen (aus Petroläther). *F.* 110°. — Zersetzt sich bei der Einw. von Säuren oder Alkalien. Gibt mit salpetriger Säure ein Nitrosoderivat.

N-Methyl-oxindol $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_4\langle\frac{\text{CH}_3}{\text{N}(\text{CH}_3)}\rangle\text{CO}$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 1-Methyl-indol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) bei kurzem Kochen mit überschüssiger Salzsäure (HINSBERG, ROSENZWEIG, *B.* 27, 3257). Neben geringeren Mengen 1-Methyl-3-brom-oxindol bei der Reduktion von 1-Methyl-3,3-dibrom-oxindol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol (COLMAN, *A.* 248, 120). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). *F.* 86—88° (*C.*), 89° (*H.*, *R.*). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol sowie in heißem Wasser (*C.*). — Gibt mit salpetriger Säure N-Methyl-isatin- β -oxim (*C.*).

N-Äthyl-oxindol $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_4\langle\frac{\text{CH}_2\text{CH}_3}{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)}\rangle\text{CO}$. *B.* Beim Kochen von Oxindol mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1705). Durch Reduktion von 1-Äthyl-3,3-dibrom-oxindol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol (MICHAELIS, *B.* 30, 2814). — Nadeln (aus Aceton). *F.* 97—98° (*M.*). Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser (*M.*). — Gibt mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung N-Äthyl-isatin (*M.*). Liefert mit Bromwasser eine bei 151° schmelzende Verbindung (*M.*).

N-Propyl-oxindol $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Durch Reduktion von 1-Propyl-3.3-dibrom-oxindol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol (MICHAELIS, *B.* 30, 2817). — Krystalle. *F*: 68—69°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser. — Wird durch Kaliumpermanganat zu N-Propyl-isatin oxydiert. Gibt mit Bromwasser eine bei 125° schmelzende Verbindung.

N-Acetyl-oxindol $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Durch Kochen von Oxindol mit Essigsäureanhydrid (SUIDA, *B.* 12, 1327). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 126° (S.), 127,5° (MAZZARA, BORGO, *G.* 35 II, 325). Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leichter in Äther, sehr leicht in Alkohol (S.). — Geht beim Auflösen in kalter verdünnter Natronlauge in 2-Acetamino-phenylessigsäure über (S.).

1-Oxy-2-oxo-indolin bzw. **1.2-Dioxy-indol** $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(OH) \end{smallmatrix} CO$ bzw. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(OH) \end{smallmatrix} C \cdot OH$, **N-Oxy-oxindol**. *B.* Neben geringen Mengen Oxindol durch Reduktion von 2-Nitro-phenylessigsäure mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure bei ca. 30° (REISSERT, *B.* 41, 3925). — Rhomben (aus Wasser). Wird beim Reiben stark elektrisch. Unlöslich in Petroläther, schwer in Äther, Benzol und kaltem Wasser, leichter in Eisessig, Aceton und heißem Alkohol. Unlöslich in Mineralsäuren, löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonatlösungen. Gegen Lackmus reagiert die wäBr. Lösung des N-Oxy-oxindols sauer, die wäBr. Lösung des Natriumsalzes alkalisch. — Liefert bei kurzem Kochen mit Natriumnitrit-Lösung N-Oxy-isatin- β -oxim. — Gibt in wäBr. Lösung mit Eisenchlorid eine blaue Färbung.

N-Methoxy-oxindol $C_9H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(O \cdot CH_3) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Durch Methylierung von N-Oxy-oxindol mit Dimethylsulfat und verd. Soda-Lösung auf dem Wasserbad (REISSERT, *B.* 41, 3926). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 88,5°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Petroläther. — Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure in verd. Alkohol N-Methoxy-isatin- β -oxim.

N-Acetoxy-oxindol $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(O \cdot CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Durch Schütteln von N-Oxy-oxindol mit Acetanhydrid und verd. Soda-Lösung (REISSERT, *B.* 41, 3927). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). *F*: 101°. Sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Eisessig, leicht in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

N-Benzoyloxy-oxindol $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Durch Schütteln von N-Oxy-oxindol mit Benzoylchlorid und verd. Soda-Lösung (REISSERT, *B.* 41, 3927). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 124—125°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton und in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

1-Methyl-3.3-dichlor-oxindol $C_9H_7ONCl_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Durch Eintragen von in möglichst wenig verd. Natronlauge gelöster N-Methyl-indol- α -carbonsäure (Syst. No. 3254) in überschüssige kalte Natriumhypochlorit-Lösung (COLMAN, *A.* 248, 116). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 145—147°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Äther. — Gibt beim Kochen mit Wasser N-Methyl-isatin.

1-Äthyl-3.3-dichlor-oxindol $C_{10}H_9ONCl_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_2H_5) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *B.* 30, 2812). — Gelbliche Prismen oder Tafeln (aus Ligroin). *F*: 56°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Wasser N-Äthyl-isatin.

1-Propyl-3.3-dichlor-oxindol $C_{11}H_{11}ONCl_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CCl_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, *B.* 30, 2816). — Gelbliche Nadeln. *F*: 67°. — Gibt beim Kochen mit Wasser N-Propyl-isatin.

1-Methyl-3-brom-oxindol $C_9H_8ONBr = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CHBr \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Neben überwiegenden Mengen 1-Methyl-oxindol bei der Reduktion von 1-Methyl-3.3-dibrom-oxindol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol (COLMAN, *A.* 248, 119). — Blättchen (aus Aceton). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton. Löslich in heißen Alkalien.

x-Brom-oxindol C_8H_6ONBr . *B.* Aus Oxindol durch Einw. von Bromwasser (BAEYER, KNOP, A. 140, 32). — Krystalle. F: 176°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Löslich in Kalilauge.

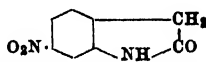
1-Methyl-3,3-dibrom-oxindol $C_9H_7ONBr_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CBr_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Durch Eintragen einer Lösung von N-Methyl-indol- α -carbonsäure in verd. Natronlauge in kalte Natriumhypobromit-Lösung (E. FISCHER, HESS, B. 17, 564; COLMAN, A. 248, 115). — Tafeln (aus Alkohol). F: 204° (Zers.) bei raschem Erhitzen (F., H.; C.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser (C.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in Alkohol N-Methyl-oxindol und geringere Mengen 1-Methyl-3-brom-oxindol (C.). Liefert beim Kochen mit Wasser (C.) oder beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge (F., H.) N-Methyl-isatin.

1-Äthyl-3,3-dibrom-oxindol $C_{10}H_9ONBr_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CBr_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_2H_5) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, B. 30, 2813). — Gelbe Prismen. F: 95–96°. — Gibt beim Kochen mit Wasser N-Äthyl-isatin.

1-Propyl-3,3-dibrom-oxindol $C_{11}H_{11}ONBr_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CBr_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} CO$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MICHAELIS, B. 30, 2816). — Prismen (aus Alkohol). F: 97°. — Gibt beim Kochen mit Wasser N-Propyl-isatin.

x.x.x-Tribrom-oxindol $C_8H_4ONBr_3$. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine wäßr. Lösung von Oxindol und Erwärmen der Lösung (BAEYER, KNOP, A. 140, 33). — Blaßviolette Krystalle mit 2 H_2O . Wird von 155° an braun und zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Löslich in Kalilauge.

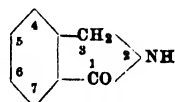
6-Nitro-oxindol $C_8H_6O_3N_2$, s. nebenstehende Formel¹⁾. *B.* Durch Nitrierung von Oxindol mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure (BAEYER, B. 12, 1313). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich von 175° an unter Bildung eines farblosen Sublimats. In der Wärme ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien mit rotgelber Farbe.



2. 3-Oxo-indolin (Indoxyl) C_8H_7ON , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-indol, S. 69.



3. 1-Oxo-isoindolin, Phthalimidin $C_8H_7ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} NH$.



Stellungsbezeichnung in den von „Phthalimidin“ abgeleiteten Namen s. in nebenstehender Formel. — *B.* Bei längerem Erhitzen von Benzylamin-carbonsäure-(2) über den Schmelzpunkt (WEGSCHEIDER, GLOGAU, M. 24, 954). Beim Erhitzen von 2-Cyan-benzylamin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 230° (GABRIEL, LAND-BERGER, B. 31, 2739). Aus Phthalid beim Erhitzen im Ammoniak-Strom oder beim Erhitzen mit Zinkchlorid-Ammoniak (GRAEBE, B. 17, 2598; A. 247, 290). Beim Behandeln von 3-Amino-phthalid (Bd. X, S. 668) mit Zinn und Salzsäure (Gr., A. 247, 290). Durch Reduktion von Phthalimid mit Zinn und Salzsäure (Gr., B. 17, 2598; A. 247, 291; BARBIER, C. r. 107, 919). Bei der Reduktion von Phthalazon (Syst. No. 3568) mit Zink und Salzsäure (GA., NEUMANN, B. 26, 524). — Nadeln oder Säulen (aus Wasser). F: 150° (Gr., A. 247, 293; B., C. r. 107, 919). Kp₇₅₀: 336–337° (korr.) (Gr., A. 247, 293). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in kaltem Wasser (Gr.). — Wird durch Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung zu Phthalimid oxydiert (Gr., A. 247, 294). Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht neben anderen Produkten 3-Phenyl-isochinolin (Bd. XX, S. 485) (Gr., A. 247, 295). Durch Einw. von Brom auf Phthalimidin in Chloroform oder auf Phthalimidinhydrobromid in Wasser erhält man das Salz $2C_8H_7ON + HBr + 2Br$ (s. u.) (WERNER, B. 36, 156; vgl. Gr., A. 247, 294); ein entsprechendes Jodid (S. 286) entsteht bei der Einw. von jodhaltiger Jodwasserstoffsäure (We.). Phthalimidin gibt beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure bei 30–40° N-Nitro-phthalimidin(?) (S. 287) (Gr., A. 247, 295, 300). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Kalilauge N-Methyl-phthalimidin (BARBIER, C. r. 107, 920); bei der Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz erfolgt keine Methylierung (Gr., A. 247, 297). — $C_8H_7ON + HCl$ (GRAEBE, B. 17, 2595; WERNER, B. 36, 155). Nadeln. F: 150° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser (Gr.). — $C_8H_7ON + HBr$ (We., B. 36, 155). — $2C_8H_7ON + HBr + 2Br$. Gelbe Krystalle (We., B. 36, 156; vgl. Gr., A. 247, 294). F: ca. 150°

¹⁾ Zur Konstitution vgl. BORSCHKE, WEUSSMANN, FRITZSCHE, B. 57 [1924], 1149.

(Zers.) (Gr.). Zersetzt sich teilweise bei längerem Erwärmen auf 60° (WE.). Schwer löslich in Chloroform; wird durch Alkohol zersetzt (Gr.). — $2C_6H_5ON + HI + 2I$. Blättchen mit grünem Oberflächenglanz oder grauschwarzes Pulver (WZ., B. 36, 156). — NaC_6H_4ON . B. Beim Schütteln von Phthalimidin in Benzol mit Natriumamalgam (WHEELER, Am. 23, 465). Gelatinös. — AgC_6H_4ON . Krystalle (Gr., A. 247, 296), farbloses Pulver (BARBIER, C. r. 107, 920). Sehr schwer löslich in Wasser (Gr.). — $2C_6H_5ON + HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Nadeln (Gr., A. 247, 296). F: 202° (Zers.) (GABRIEL, LANDSBERGER, B. 31, 2739). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (Gr.). — $2C_6H_5ON + 2HCl + PtCl_4$. Unbeständig (B.). — Pikrat $C_6H_5ON + C_6H_5O_3N_3$. Hellgelbe Tafeln oder Säulen. F: 140° (Gr., A. 247, 296; WEG., GL.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, Alkohol und Benzol (Gr.).

N-Methyl-phthalimidin $C_8H_9ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Methyl-[2-cyan-benzyl]-amin (Bd. XIV, S. 478) mit Kaliumcarbonat-Lösung (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 111). Aus Phthalid und alkoh. Methylamin-Lösung bei 220° (BARBIER, C. r. 107, 921). Beim Erhitzen von Phthalimidin mit Methyljodid und Kalilauge im Rohr auf 100° (B., C. r. 107, 920). Durch Reduktion von N-Methyl-phthalimid mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, PIOTET, B. 17, 1174; A. 247, 303). — Tafeln (aus Äther), Nadeln (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (DUPARC, J. 1888, 683; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 711). F: 120° (G., P.; B.), 118—120° (F., W.). Kp: 300° (G., P.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (G., P.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung erst N-Methyl-phthalimid, dann Phthalsäure (G., P.). Liefert bei der Destillation über Zinkstaub sehr geringe Mengen Isochinolin (PIOTET, B. 38, 1949). — Hydrochlorid. Säulen. F: 120° (Zers.) (G., P.). — $2C_6H_5ON + HBr + 2Br$. Zur Zusammensetzung vgl. WERNER, B. 36, 156. Orangefarbene Nadeln (G., P.), gelbe Krystalle (W.). F: 150° (Zers.) (G., P.). — $2C_6H_5ON + HI + 2I$. Schwarzgrüne Krystalle (W., B. 36, 157). — $2C_6H_5ON + HCl + AuCl_3$ (G., P.; B., C. r. 107, 920). Goldgelbe Säulen (aus Wasser). F: 195—196°; schwer löslich in kaltem Wasser (G., P.).

N-Äthyl-phthalimidin $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_2H_5$. B. Durch Reduktion von N-Äthyl-phthalimid mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, PIOTET, A. 247, 305). — F: 45°. — $2C_{10}H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Säulen. F: 145°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

N-Isobutyl-phthalimidin $C_{13}H_{15}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Iso-butyl-[2-cyan-benzyl]-amin (Bd. XIV, S. 479) beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 111). — Kp₇₆₀: 310—312°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser.

N-Phenyl-phthalimidin, „Phthalidanil“ $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_5$. B. Aus 1 Mol Phthalaldehyd und 1 Mol Anilin in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (THIELE, SCHNEIDER, A. 369, 297). Neben überwiegenden Mengen [2-Cyan-benzyl]-anilin bei der Einw. von Anilin auf 2-Cyan-benzylchlorid (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 105). Aus [2-Cyan-benzyl]-anilin beim Kochen mit Kaliumcarbonat-Lösung (F., W., J. pr. [2] 80, 110). Beim Erhitzen von Phthalid mit Anilin im Rohr auf 200—220° (HESSERT, B. 10, 1450; 11, 239). Bei der Reduktion von 3-Anilino-phthalid (Bd. XII, S. 521) mit Zinn und Salzsäure (GRAEBE, PIOTET, A. 247, 306). Durch Reduktion von N-Phenyl-phthalimid mit Zinn und alkoholisch-wässriger Salzsäure auf dem Wasserbad (G., P.). Aus N-Phenyl-phthalazon (Syst. No. 3568) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (RACINE, A. 239, 87). — Blättchen (aus Alkohol). F: 162—163° (F., W.), 161° (TH., SCH.), 160° (H., B. 10, 1450). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in Äther, leicht in Benzol und Chloroform (H., B. 10, 1450). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (TH., SCH.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig N-Phenyl-phthalimid, mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung Phthalanilsäure (H., B. 11, 239). Wird beim Kochen mit konz. Säuren oder Alkalien nicht verändert (H., B. 10, 1450).

2-Phenyl-1-phenylimino-isoindolin, N-Phenyl-phthalimidin-anil $C_{20}H_{15}N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CH \\ C(N \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \rangle N \cdot C_6H_5$. B. Aus Phthalaldehyd und 2 Mol Anilin in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (THIELE, SCHNEIDER, A. 369, 298). — Nadeln (aus Äther). Wird bei 135° braunrot; F: 142—143°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig. Leicht löslich in verd. Säuren. — Hydrochlorid. F: 237—238°. — $2C_{20}H_{15}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 212—213° (Zers.).

N-[4-Oxy-benzyl]-phthalimidin $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B.

Durch Diazotieren von N-[4-Amino-benzyl]-phthalimidin (s. u.) mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure und nachfolgendes Erwärmen (HAFNER, B. 23, 344). — Rote Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 187—190°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig sowie in Alkaliläugen. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—170° eine Verbindung $C_8H_5O_2N$, deren Chloroplatinat $2C_8H_5O_2N + 2HCl + PtCl_4$ sich bei 225° zersetzt.

N-Acetyl-phthalimidin $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Phthalimidin und Essigsäureanhydrid bei gelindem Sieden (GRAEBE, A. 247, 297). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 151°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser.

N-[4-Amino-benzyl]-phthalimidin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B.

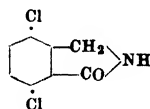
Durch Reduktion von N-[4-Nitro-benzyl]-phthalimid mit Zinn und konz. Salzsäure (HAFNER, B. 23, 341). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 187—188°. — $C_{15}H_{14}ON_2 + HCl$. Wurde nur einmal erhalten. Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Über ein Hydrochlorid mit höherem HCl-Gehalt vgl. H., B. 23, 342. — $2C_{15}H_{14}ON_2 + 3HBr$ (bei 100°). F: 215° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{14}ON_2 + HCl + SnCl_4$ (bei 100°). Krystalle. F: 183°. — $2C_{15}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Oktaeder. Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. — Pikrat $C_{15}H_{14}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich von 190° an. Schwer löslich in Wasser.

Monoacetylderivat $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von N-[4-Amino-benzyl]-phthalimidin mit Essigsäureanhydrid (HAFNER, B. 23, 344). — Braunes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 226—227°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

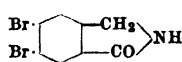
N-Nitroso-phthalimidin $C_8H_6O_2N_2 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot NO$. B. Aus Phthalimidin durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Salzsäure (GRAEBE, A. 247, 297). — Gelbe Nadeln oder Säulen (aus Wasser oder Alkohol). F: 156° (Gr.), 156—157° (GABRIEL, LANDSBERGER, B. 31, 2739). Ziemlich leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser und Alkohol (Gr.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder beim Erwärmen mit konz. Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure Phthalimidin (Gr.). Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge das Natriumsalz der 2-Oxymethyl-benzoesäure. Gibt beim Behandeln mit Alkalihydrosulfiden Thiophthalid (Bd. XVII, S. 314), Phthalid und etwas Phthalimidin (Gr.).

N-Nitro-phthalimidin (P) $C_8H_6O_3N_2 = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot NO_2$ (?). B. Durch Erwärmen von 1 Tl. Phthalimidin mit einem Gemisch von 5 Tln. konz. Schwefelsäure und 2 Tln. konz. Salpetersäure auf 30—40° (GRAEBE, A. 247, 300). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Natronlauge Phthalsäure. Liefert beim Auflösen in verd. Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern eine in Nadeln krystallisierende, in Äther, Alkohol und heißem Wasser leicht lösliche Säure $C_8H_5O_4N_2$ [vielleicht 2-Nitraminomethyl-benzoesäure = $O_2N \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$].

4.7-Dichlor-phthalimidin $C_8H_4ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. VILLGER, B. 42, 3533. — B. Durch Reduktion von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-imid mit Zinn und Salzsäure (LE ROYER, A. 238, 356). — Krystalle (aus Chloroform). F: 210°.

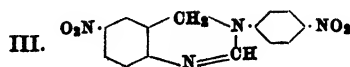
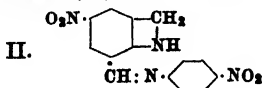
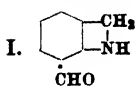


5.6-Dibrom-phthalimidin $C_8H_4ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von [4.5-Dibrom-phthalsäure]-imid mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol (BRÜCK, B. 34, 2745). — Grünlich glänzende Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 279—280° zu einer trüben roten Flüssigkeit. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther.



2-Nitroso-5.6-dibrom-phthalimidin $C_8H_4O_2N_2Br_2 = C_6H_2Br_2 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot NO$. B.

Durch Eintragen von überschüssigem Natriumnitrit in eine Lösung von 5.6-Dibrom-phthalimidin in konz. Schwefelsäure und nachfolgendes Verdünnen mit Wasser in der Kälte (BRÜCK, B. 34, 2746). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183—185°. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern mit verd. Salzsäure 5.6-Dibrom-phthalid (Bd. XVII, S. 313).

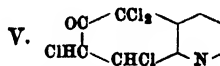
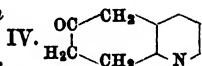
4. *Oxo-Verbindung* C_8H_9ON , Formel I.

Verbindung $C_{14}H_{10}O_4N_4$, Formel II. Eine von J. MEYER, STILICH (B. 35, 744) so aufgefaßte Verbindung wird auf Grund der Arbeit von MAFFEI (G. 58 [1928], 261) als 3-[4-Nitrophenyl]-6-nitro-3,4-dihydro-chinazolin (Formel III; Syst. No. 3474) abgehandelt.

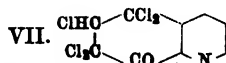
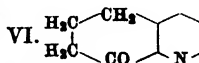
3. *Oxo-Verbindungen* C_8H_9ON .1. *Lactam der β -Amino- β -phenyl-propionsäure* $C_8H_9ON = OC<\frac{CH_3}{NH}>CH \cdot C_6H_5$.

Lactam der β -Amino- β -[2-nitro-phenyl]-propionsäure, β -[2-Nitro-phenyl]- β -milchsäurelactam $C_8H_9O_3N_2 = OC<\frac{CH_3}{NH}>CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. In geringer Ausbeute neben dem Acetylderivat (s. u.) beim Kochen von β -[2-Nitro-phenyl]-milchsäureamid mit Acetanhydrid und Natriumacetat (EINHORN, B. 16, 2649). — Wurde nicht analysenrein erhalten. Prismen. Schmilzt gegen 80° . Löslich in viel heißem Wasser. Wird durch Alkalien und Säuren nicht verändert.

Acetylderivat $C_{11}H_{10}O_4N_2 = OC<\frac{CH_3}{N(CO \cdot CH_3)}>CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Bei 3-stdg. Kochen von β -[2-Nitro-phenyl]-milchsäureamid mit Acetanhydrid (EINHORN, B. 16, 2648). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172° . — Wird von verd. Natronlauge schon in der Kälte unter Bildung von Ammoniak und 2-Nitro-zimtsäure zerlegt.

2. *6-Oxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin* C_8H_7ON , Formel IV.

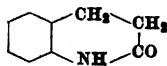
5.5.7.8-Tetrachlor-6-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin $C_8H_3ONCl_4$, Formel V. B. Neben 5-Chlor-6-oxo-chinolin bei längerem Aufbewahren einer mit Chlor unter Kühlung gesättigten Lösung von 6-Oxy-chinolin in Eisessig (ZINCKE, MÜLLER, A. 264, 210, 227; Z., WINZHEIMER, A. 290, 333). Man behandelt 5-Chlor-6-oxo-chinolin mit überschüssigem Chlor in Eisessig (Z., M., A. 264, 228). — Hellgelbe Körner mit 1 H_2O . F: ca. 200° (Zers.); schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Z., M.). — Liefert beim Aufbewahren mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Kochen mit Natriumdisulfid-Lösung 5.7-Dichlor-6-oxo-chinolin (Z., M., A. 264, 213, 228; Z., W., A. 290, 333). Bei kurzem Erhitzen mit Wasser erhält man 5.5.7-Trichlor-6-oxo-5.6-dihydro-chinolin (Z., M., A. 264, 216, 228).

3. *8-Oxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin* C_8H_7ON , Formel VI.

5.5.6.7.7-Pentachlor-8-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin $C_8H_3ONCl_5$, Formel VII. B. Bei 6-stdg. Erhitzen von 5.7.7-Trichlor-8-oxo-7.8-dihydro-chinolin-hydrochlorid mit Braunstein und konz. Salzsäure im Rohr auf 140° bis 150° (HEBEBRAND, B. 21, 2988). — Die salzsaure Lösung liefert beim Verdünnen mit Wasser oder bei der Reduktion mit Natriumdisulfid 5.6.7-Trichlor-8-oxo-chinolin. Das Chloroplatinat geht beim Trocknen oder Umkrystallisieren in das Chloroplatinat des 5.6.7.7-Tetrachlor-8-oxo-7.8-dihydro-chinolins über. — $2C_8H_3ONCl_5 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag.

4. *2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 3,4-Dihydro-carbo-*

styryl, Hydrocarbostyryl C_8H_7ON , s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Bei der Einw. von Zinn und Salzsäure auf 2-Nitrohydrozimtsäure oder ihren Äthylester (BUCHANAN, GLASER, Z. 1899, 194; GABRIEL, ZIMMERMANN, B. 13, 1682). Man sättigt eine Lösung von 2-Nitro-zimtsäureäthylester in Alkohol mit Salzsäure und behandelt die kalt gehaltene Lösung mit Zinkstaub, bis lebhafte Gasentwicklung einsetzt (FRIEDLAENDER, WEINBERG, B. 15, 1423). Man löst 2-Äthoxy-3,4-dihydro-chinolin in verd. Mineralsäuren (FR., W.). Man behandelt N-Amino-hydrocarbostyryl in saurer Lösung mit Natriumnitrit (E. FISCHER, KUZEL, A. 221, 283). Neben anderen Produkten bei längerer Einw. von Natriumamalgam auf Carbostryl in Alkohol in der Kälte (FRIEDL., MÜLLER, B. 20, 2012). Neben anderen Produkten bei längerer Einw. von 2 Mol Phosphorpentachlorid auf 1-Oximino-hydrinden (Bd. VII, S. 360) in siedendem Äther und



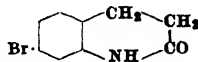
Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (KIPPING, *Soc.* 65, 491). Beim Schmelzen von 3.4-Dihydro-carbostyril-carbonsäure-(3) (REISSERT, *B.* 29, 667). Man reduziert 2-Benz-amino-zimtsäure in alkal. Lösung mit Natriumamalgam und säuert an (R., *B.* 38, 3424). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). Rhombisch (BÄCKSTRÖM, *Z. Kr.* 17, 427; POPE, *Soc.* 65, 491). F: 163° (Fr., Wz.). Destilliert unzersetzt; fast unlöslich in Wasser (B., G.), leicht löslich in Alkohol und Äther (K.); leicht löslich in konz. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure in der Wärme, schwer in siedender Natronlauge und Kalilauge (B., G.). — Wird von konz. Salzsäure bei 150° nicht verändert; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht Hydrocarbostyril-sulfonsäure-(6) (E. FISCHER, KUZEL, *B.* 16, 1453). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 140° 2.3-Dichlor-chinolin (BAYER, *B.* 12, 1320). — $2C_8H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Tafeln. F: 172° (ABENIUS, WIDMAN, *J. pr.* [2] 38, 301 Anm. 1).

1-Äthyl-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, N-Äthyl-hydrocarbostyril $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{smallmatrix}$. *B.* Aus Hydrocarbostyril, Äthyljodid und Kaliumhydroxyd in Alkohol bei 100° (FRIEDLAENDER, WEINBERG, *B.* 15, 2103). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf 2-Äthylamino-zimtsäure in der Wärme und nachfolgendem Ansäuern (F., W.). — Angenehm riechendes Öl. Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf. Fällt aus seiner Lösung in starken Mineralsäuren beim Verdünnen mit Wasser aus. Wird von konz. Salzsäure bei 150° nicht verändert.

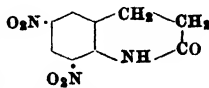
1-Amino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, N-Amino-hydrocarbostyril $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(NH_2) \cdot CO \end{smallmatrix}$. *B.* Man behandelt 2-[β-sulfo-hydrazino]-zimtsaures Natrium in alkal. Lösung mit Natriumamalgam und erwärmt das entstandene 2-hydrazino-hydrozimtsaure Natrium (Bd. XV, S. 633) mit überschüssiger Salzsäure (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 282). — Blättchen (aus Wasser). F: 143°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, viel schwerer in kaltem; leicht löslich in verd. Säuren, fast unlöslich in starker Alkalilauge. — Wird beim Kochen mit alkal. Kupfer-Lösung nicht verändert, reduziert aber Silberoxyd in der Hitze. Geht in saurer Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit in Hydrocarbostyril über. — $C_9H_{10}ON_2 + HCl$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Äthylamino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, N-Äthylamino-hydrocarbostyril $C_{11}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(NH \cdot C_2H_5) \cdot CO \end{smallmatrix}$. *B.* Bei 12-stdg. Erhitzen von N-Amino-hydrocarbostyril und Äthyljodid in Alkohol im Rohr auf 100° (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 284). — Krystalle (aus Wasser). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser. Gibt mit Mineralsäuren in Wasser leicht lösliche Salze. — Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure ein öliges Nitrosoderivat.

7-Brom-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 7-Brom-hydrocarbostyril C_8H_8ONBr , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-2-nitro-hydrozimtsäure mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, *B.* 13, 1683). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig.

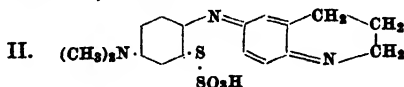
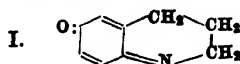


6.8-Dinitro-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 6.8-Dinitro-hydrocarbostyril $C_8H_7O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 3.5-Dinitro-2-carbäthoxyamino-hydrozimtsäure mit 10%iger Salzsäure im Rohr auf 150° (VAN DORP, *R.* 23, 314). — Gelbe Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: 177° (korr.). 1 g löst sich in ca. 100 cm³ heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Alkohol; löslich in verd. Ammoniak in der Wärme. Läßt sich aus konz. Salpetersäure ohne Veränderung umkrystallisieren; wird von konz. Salzsäure selbst bei 180–185° nicht angegriffen. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge β-[3.5-Dinitro-2-oxy-phenyl]-propionsäure.

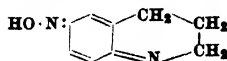


5. 6-Oxo-2.3.4.6-tetrahydro-chinolin C_8H_9ON , Formel I.

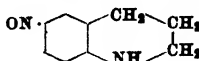
„Tetrahydrochinolindimethylanilinthiosulfonsäureindamin“ $C_{17}H_{19}O_2N_3S_2$, Formel II. Vgl. das Indamin $C_{17}H_{19}O_2N_3S_2$, Bd. XX, S. 264.



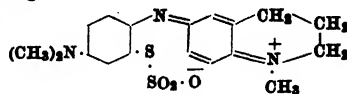
6-Oximino-2.3.4.6-tetrahydro-chinolin bzw. **6-Nitroso-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_8H_{10}ON_2$, Formel I bzw. II. *B.* Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf *N*-Nitroso-tetrahydrochinolin bei 25° (FISCHER, HEPP, *B.* 20, 1251; ZIEGLER, *B.* 21, 862). — Stahlblaue Krystalle (aus Benzol). *F.*: 134°; löslich in Äther mit grüner Farbe (F., H.). — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen in wäßr. Lösung 6-Amino-chinolin (Z.). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man 6-Amino-tetrahydrochinolin (F., H.; Z.). — Verbindung mit Phenylhydrazin $C_8H_{10}ON_2 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2$. Gelbe Schuppen. *F.*: 126° (Z., *B.* 21, 864). Zersetzt sich nach dem Schmelzen explosionsartig.



I.



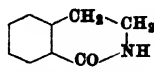
II.



III.

„*N*-Methyl-tetrahydrochinolinindimethylanilinethiosulfonsäureindamin“ $C_{18}H_{21}O_3N_3S_2$, Formel III. Vgl. das Indamin $C_{18}H_{21}O_3N_3S_2$, Bd. XX, S. 265.

6. 1-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 3.4-Dihydro-isocarbostyryl, Hydroisocarbostyryl C_8H_9ON , s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Eindampfen einer wäßr. Lösung der 2-[β -Amino-äthyl]-benzoesäure oder ihres Hydrochlorids, besser beim Erhitzen von 2-[β -Benzamino-äthyl]-benzoesäure auf etwa 260° (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* 26, 1219). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 70–71°. Destilliert unzersetzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser. — Wird durch längeres Kochen mit starker Salzsäure nicht verändert; beim Kochen mit 10%iger Kalilauge entstehen nur geringe Mengen von 2-[β -Amino-äthyl]-benzoesäure. Gibt in wäßr. Lösung mit Phosphorwolframsäure einen weißen Niederschlag, mit Jod-Kaliumjodid und Kalium-Wismutjodid entstehen braune Niederschläge.

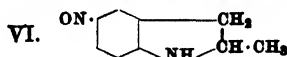
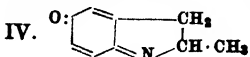


2-Acetyl-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Acetyl-hydroisocarbostyryl $C_{11}H_{11}O_2N$ = $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO-N \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Hydroisocarbostyryl mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* 26, 1220). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 100°. Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

2-Benzoyl-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Benzoyl-hydroisocarbostyryl $C_{16}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO-N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 2-[β -Benzamino-äthyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, DIECKMANN, *B.* 26, 1216). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser; unlöslich in konz. Salzsäure.

7. 5-Oxo-2-methyl-2.5-dihydro-indolentin C_8H_9ON , Formel IV.

5-Oximino-2-methyl-2.5-dihydro-indolenin bzw. **5-Nitroso-2-methyl-indolin** $C_8H_{10}ON_2$, Formel V bzw. VI. *B.* Das Hydrochlorid scheidet sich aus beim Versetzen



einer Lösung von 1 Tl. inakt. 1-Nitroso-2-methyl-indolin in 5 Tln. absol. Äther mit 15 Tln. absolut-alkoholischer Salzsäure (BAMBERGER, STERNITZKI, *B.* 26, 1292). — Gelbe Nadelchen (aus Äther). *F.*: 103–105°. Leicht löslich mit grüner Farbe in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol. — Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu 5-Amino-2-methyl-indolin reduziert. — $C_8H_{10}ON_2 + HCl$. Gelbbraune Kryställchen. Schmilzt, rasch erhitzt, unter Verpuffen bei 168°.

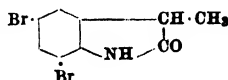
8. 2-Oxo-3-methyl-indolin, 3-Methyl-oxindol, Atroxindol C_8H_9ON = $C_6H_4 \begin{matrix} CH(CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \text{ bzw. } NH \end{matrix}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Bei vorsichtiger Einw. von Zinn auf α -[2-Nitro-phenyl]-propionsäure in konz. Salzsäure unter Kühlung (TRENTUS, *A.* 227, 274). Man erhitzt β -Propionyl-phenylhydrazin mit Kalk auf 190–200° (BRUNNER, *M.* 18, 533). — Bildet zwei enantiotrope Modifikationen: Säulen (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 123°; Nadeln (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 113° (B.). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt; schwer flüchtig mit Wasserdampf; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (T.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral; löst sich in siedender verdünnter oder konzentrierter Salzsäure ohne Veränderung; leicht löslich in Alkalien und aus dieser Lösung durch Kohlen-

dioxyd wieder fällbar (T.). — Wirkt in alkal. Lösung schon in der Kälte reduzierend auf Silbernitrat (T.), Fehlingsche Lösung und Permanganat (B.). Eine Lösung in sehr verd. Schwefelsäure liefert mit überschüssigem Bromwasser 5.7-Dibrom-3-methyl-oxindol (B.). Bei der Einw. von Methyljodid und Natriummethylat in Methanol im Rohr bei 110—120° erhält man 1.3.3-Trimethyl-oxindol neben 3.3-Dimethyl-oxindol (B.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Verreiben mit Kaliumdichromat rot, dann violett und blau (B.).

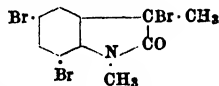
1.3-Dimethyl-oxindol $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Man destilliert β -Propionyl- α -methyl-phenylhydrazin mit Kalk bei 250—280° und 120 mm Druck und unterwirft das Destillat nochmals derselben Behandlung (BRUNNER, M. 17, 484). — Krystalle. F: 22,5—23°. Kp_{745} : 273—277° (korr.); Kp_{95} : 196—198°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser; löslich in konz. Säuren. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Kälte und Fehlingsche Lösung beim Kochen. Die Suspension in verd. Schwefelsäure liefert mit Bromwasser 3.5.7-Tribrom-1.3-dimethyl-oxindol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und etwas Kaliumdichromat eine carminrote Färbung. — $2C_{10}H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Sehr zersetzliche Krystalle. — $C_{10}H_{11}ON + HgCl_2$. Blättchen. F: 118°. Schwer löslich in Wasser.

1-Acetyl-3-methyl-oxindol $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Beim Kochen von 3-Methyl-oxindol mit Acetanhydrid (BRUNNER, M. 18, 536). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 79°.

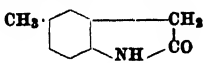
5.7-Dibrom-3-methyl-oxindol $C_8H_7ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Man versetzt eine Lösung von 3-Methyl-oxindol in sehr verd. Schwefelsäure mit überschüssigem Bromwasser (BRUNNER, M. 18, 536). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Unlöslich in Säuren, löslich in warmer Kalilauge. Gibt an siedende alkoholische Kalilauge kein Brom ab.



3.5.7-Tribrom-1.3-dimethyl-oxindol $C_{10}H_5ONBr_3$, s. nebenstehende Formel. B. Bei 2-tägigem Aufbewahren einer Suspension von 1.3-Dimethyl-oxindol in verd. Schwefelsäure mit Bromwasser (BRUNNER, M. 17, 488). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Wird von wäßr. Kalilauge nicht verändert, alkoh. Kalilauge spaltet aber beim Kochen Brom ab.



9. 2-Oxo-5-methyl-indolin, 5-Methyl-oxindol C_9H_9ON , s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Man reduziert 6-Nitro-3-methyl-phenyllessigsäure mit Zinn und 10%iger Salzsäure in der Siedehitze (REISSERT, SCHERK, B. 31, 393). — Nadeln (aus Wasser). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Eisessig. Löst sich in alkal. Flüssigkeiten leichter als in Wasser.



1-Acetyl-5-methyl-oxindol $C_{11}H_{11}O_2N = CH_2 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Man kocht 5-Methyl-oxindol mit Acetanhydrid (REISSERT, SCHERK, B. 31, 393). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, schwerer in Benzol und Chloroform.

10. 3-Oxo-1-methyl-isotindolin, 3-Methyl-phthalimidin $C_9H_9ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{NH}$. Zur Konstitution vgl. GABRIEL, NEUMANN, B. 26, 523; G., ESCHENBACH, B. 30, 3023. — B. Bei der Reduktion von 1-Methyl-phthalazon-(4) mit Zink und Salzsäure (D: 1,19) (G., N., B. 26, 706). — Krystalle (aus Essigester). F: 110—111°; schwache Base (G., N., B. 26, 706).

2.3-Dimethyl-phthalimidin $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}_3$. B. Bei der Destillation von 3-Methyl-phthalimidin-essigsäure-(2) oder von 2-Methyl-phthalimidin-essigsäure-(3) (GABRIEL, GIEBE, B. 29, 2523). — Bläuliches Öl. — $2C_{10}H_{11}ON + HCl + AuCl_3$. Blättchen. F: 163°.

3-Methyl-phthalimidin-essigsäure-(3) $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. B. Bei der Einw. von 2,5%igem Natriumamalgam auf das Natriumsalz der 3-Methylen-phthalimidin-essigsäure-(2) in Wasser unter Kühlung (GABRIEL, GIEBE, B. 29, 2522). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Schmilzt rasch erhitzt bei 124°. Wird bei 100° wasserfrei und schmilzt dann bei 162—162,5°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, sehr schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. — Destilliert im Vakuum fast unzersetzt, zerfällt beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck in 2.3-Dimethyl-phthalimidin und Kohlendioxyd.

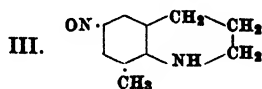
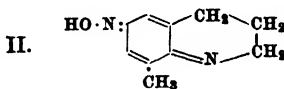
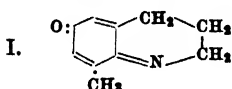
4. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_{11}ON$.

1. **5-Oxo-2-phenyl-pyrrolidin, 2-Phenyl-pyrrolidon-(5)** $C_{10}H_{11}ON = H_2C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. B. Beim Erhitzen von β -Benzal-propionsäure-amid mit konz. Ammoniak im Rohr auf 160° , neben γ -Amino- γ -phenyl-buttersäure (KÖHL, B. 36, 174; vgl. FRITZ, B. 17, 202). — Nadeln. F: 91° .

2. **Lactam der γ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure, Homohydrocarbostyrol** $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{CH}_2$. B. Aus dem salzsauren Salz der γ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure durch Eindampfen mit Ammoniak oder durch Schmelzen (v. BRAUN, B. 40, 1843). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: $139\text{--}140^\circ$. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, Ligroin und kaltem Wasser; sehr schwer löslich in kaltem, löslich in heißen Säuren und Alkalien ohne Veränderung. — Liefert erst bei längerer Einw. von konz. Säuren oder Alkalien die entsprechenden Salze der γ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure.

3. **6-Oxo-8-methyl-2.3.4.6-tetrahydro-chinolin** $C_{10}H_{11}ON$, Formel I.

6-Oximino-8-methyl-2.3.4.6-tetrahydro-chinolin bezw. **6-Nitroso-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{10}H_{11}ON_2$, Formel II bezw. III. B. Aus N-Nitroso-tetra-



hydro-o-toluchinolin durch Einw. von alkoh. Salzsäure (ZIEGLER, B. 21, 866). — Stahlblaue Krystalle (aus Benzol). F: 140° .

4. **2-Oxo-3-äthyl-indolin, 3-Äthyl-oxindol** $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bezw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von β -Butyryl-phenylhydrazin mit Kalk auf $190\text{--}200^\circ$ (BRUNNER, M. 18, 539). — Bläßgelbe Krystalle (aus Benzol). Monoklin (sphe-noidisch) (GRABER; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 561). F: $102,5^\circ$. Kp₇₄₅: $320\text{--}323^\circ$. Schwer löslich in heißem Wasser und in Äther, leicht in Alkohol. — Die wäßr. Lösung reduziert in der Kälte Kaliumpermanganat, beim Kochen Fehlingsche Lösung. Liefert in Eisessig-Lösung bei Zusatz von Bromwasser 5.7-Dibrom-3-äthyl-oxindol. Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf 3-Äthyl-oxindol in Eisessig in der Wärme entsteht 5.7-Dinitro-3-äthyl-oxindol. — Gibt in konz. Schwefelsäure mit Kaliumdichromat oder Braunstein erst eine rotviolette, dann eine blaue Färbung.

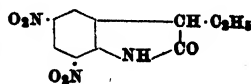
1-Methyl-3-äthyl-oxindol $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{CO}$. B. Beim Erwärmen von 3-Äthyl-oxindol mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 130° (BRUNNER, M. 18, 545). — Flüssigkeit. Kp₇₄₅: $280\text{--}285^\circ$ (korr.). — Gibt mit Bromwasser ein aus Alkohol in gelblichen Nadeln krystallisierendes Bromderivat vom Schmelzpunkt 161° , das beim Kochen mit alkoh. Kalilauge eine purpurrote Lösung gibt.

1-Acetyl-3-äthyl-oxindol $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{array} \text{CO}$. B. Beim Kochen von 3-Äthyl-oxindol mit Acetanhydrid (BRUNNER, M. 18, 543). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 45° . Unlöslich in siedender Salzsäure, löslich in siedender Kalilauge unter Verseifung.

5.7-Dibrom-3-äthyl-oxindol $C_{10}H_9ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Aufbewahren von 3-Äthyl-oxindol in Eisessig mit Bromwasser (BRUNNER, M. 18, 544). — Blättchen (aus Alkohol). F: 150° . Löslich in wäßr. Kalilauge.



5.7-Dinitro-3-äthyl-oxindol $C_{10}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Bei kurzem Erwärmen von 3-Äthyl-oxindol in Eisessig mit konz. Salpetersäure (BRUNNER, M. 18, 544). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 176° . Löst sich in warmer Soda-Lösung und fällt beim Ansäuern wieder aus.

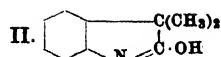
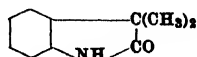


5. 2-Oxo-3.3-dimethyl-indolin.

3.3-Dimethyl-oxindol bzw. 2-Oxy-

3.3-dimethyl-indolenin $C_{10}H_{11}ON$, For-mel I bzw. II. B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von β -Isobutyryl-phenyl-

hydrazin mit Kalk auf 170—200° (BRUNNER, *M.* 18, 98). Neben 1.3.3-Trimethyl-oxindol bei der Einw. von Methyljodid und Natriummethylat auf 3-Methyl-oxindol (Br., *M.* 18, 537). Beim Kochen des Nitrils der 3.3-Dimethyl-indolenin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254) mit alkoh. Kalilauge oder verd. Salzsäure (PLANCHER, BETTINELLI, *G.* 29 I, 115). — Krystalle (aus Essigester). Rhombisch bipyramidal (GRABER, *M.* 18, 99; BOERIS, *G.* 29 I, 117; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 561). F: 152—153° (PL., BE.). Kp_{759} : 302,5° (korr.); destilliert und sublimiert unzerlegt; schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in Äther und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, schwer in verd. Säuren, löslich in warmer verdünnter Kalilauge unter Salzbildung (Br., *M.* 18, 104). — Liefert bei der Einw. von Natrium in siedendem Amylalkohol 3.3-Dimethyl-indolin (Br., *M.* 18, 114). Bei der Einw. von Bromwasser auf 3.3-Dimethyl-oxindol in Eisessig erhält man 5.7-Dibrom-3.3-dimethyl-oxindol (Br., *M.* 18, 113; 58 [1931], 375). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die äther. Lösung erhält man 1-Nitroso-3.3-dimethyl-oxindol; beim Erwärmen von 3.3-Dimethyl-oxindol in Eisessig mit konz. Salpetersäure entstehen 5-Nitro-3.3-dimethyl-oxindol und 7-Nitro-3.3-dimethyl-oxindol (Br., *M.* 18, 112; 58 [1931], 384, 386). Die Einw. von Methyljodid und Natriummethylat in Methanol bei 100—120° führt zu 1.3.3-Trimethyl-oxindol, beim Erwärmen des Silbersalzes mit Methyljodid in Äther auf 60° entsteht 2-Methoxy-3.3-dimethyl-indolenin (Syst. No. 3113) (Br., *M.* 18, 108). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verreiben mit Kaliumdichromat erst blutrot, dann violett und blau; eine zum Sieden erhitzte Lösung in konz. Salzsäure oder in starker Schwefelsäure wird auf Zusatz von etwas Salpeter-Lösung intensiv grün (Br., *M.* 18, 106). — $AgC_{10}H_{10}ON$. Mikrokrystallin. F: 240° bis 245° (Zers.) (Br., *M.* 18, 107).

1.3.3-Trimethyl-oxindol $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle CO$. B. Man erhitzt β -Iso-

butyryl- α -methyl-phenylhydrazin mit Kalk auf 230—260° (BRUNNER, *M.* 17, 481). Neben 3.3-Dimethyl-oxindol bei der Einw. von Methyljodid und Natriummethylat auf 3-Methyl-oxindol im Rohr bei 110—120° (B., *M.* 18, 537). Bei der Oxydation von 1.2.3.3-Tetramethyl-indolin (Bd. XX, S. 295) mit Chromschwefelsäure oder alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (CIAMICIAN, PICCOLINI, *B.* 29, 2466). Aus 3.3-Dimethyl-oxindol, Methyljodid und Natriummethylat in Methanol im Rohr bei 100—120° (B., *M.* 18, 109). Beim Erwärmen von 2-Oxy-1.3.3-trimethyl-indolin (Bd. XX, S. 321) mit alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung (B., *M.* 17, 270). Bei der Oxydation von 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin (Bd. XX, S. 324) mit Chromschwefelsäure oder mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (Cr., *Pr.* *B.* 29, 2466; *G.* 27 I, 72). Neben anderen Produkten bei der Oxydation von 1.3.3-Trimethyl-2-äthyliden-indolin (Bd. XX, S. 329) mit Kaliumpermanganat (Pr., *R. A. L.* [5] 7 I, 360; *G.* 28 II, 61). Bei der Oxydation von 1.3.3-Trimethyl-2-isopropyliden-indolin (Bd. XX, S. 333) (Pr., *G.* 28 II, 65). Bei der Oxydation von 1.3.3-Trimethyl-2-benzyl-indoleninium-jodid (Bd. XX, S. 479) mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (B., *B.* 38, 1361). — Tafeln (aus Petroläther). F: 50° (B., *M.* 17, 272; *M.* 18, 109 Anm. 1); 55—56° (Cr., *Pr.* *B.* 29, 2467; *G.* 27 I, 72). Existiert auch in einer labilen Form vom Schmelzpunkt 25°, die leicht in die höherschmelzende, stabile Form übergeht; sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser; löslich in konz. Säuren (B., *M.* 17, 272). — Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol entsteht 2-Oxy-1.3.3-trimethyl-indolin (Cr., *Pr.* *B.* 29, 2469; *G.* 27 I, 341). Liefert mit Bromwasser 5.7-Dibrom-1.3.3-trimethyl-oxindol (B., *M.* 17, 276; vgl. *M.* 58 [1931], 375). Beim Erwärmen mit Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht 5-Nitro-1.3.3-trimethyl-oxindol (B., *M.* 17, 278). Liefert mit Phenylmagnesiumbromid in Äther + Benzol 2-Oxy-1.3.3-trimethyl-2-phenyl-indolin (Bd. XX, S. 474) (JENSON, *M.* 27, 1226); bei der Einw. von Benzylmagnesiumbromid in Äther + Benzol entsteht 1.3.3-Trimethyl-2-benzal-indolin (Bd. XX, S. 479) (B., *B.* 38, 1360). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von etwas Kaliumdichromat oder Braunstein kirschrot (B., *M.* 17, 276). Die zum Sieden erhitzte Lösung in konz. Salzsäure wird auf Zusatz von Salpeter-Lösung intensiv grün (B., *M.* 18, 106). — $2C_{11}H_{13}ON + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen (aus konz. Salzsäure). F: 148° (Zers.) (B., *M.* 17, 275). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 123° (B., *M.* 17, 276), 125—126° (Pr., *G.* 28 II, 63). — $2C_{11}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 1/2 H_2O$. Mikroskopische Würfel. F: 157° (Zers.) (B., *M.* 17, 274).

1-Phenyl-3.3-dimethyl-oxindol $C_{16}H_{19}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle CO$. B. Bei 12-stgd.

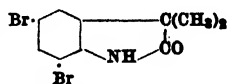
Kochen von 1-Phenyl-2-oxy-3.3-dimethyl-indolin (Bd. XX, S. 322) mit alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung (BRUNNER, *M.* 21, 177). — Säulen (aus Petroläther). F: 72°.

Kp₂₅: 210—212°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, fast unlöslich in Wasser; sehr schwer löslich in konz. Salzsäure. Besitzt nahezu keine basischen Eigenschaften. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Kaliumbichromat tiefblau.

1-Acetyl-3,3-dimethyl-oxindol $C_{13}H_{12}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3)_2 \\ \diagdown N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > CO$. B. Man kocht 3,3-Dimethyl-oxindol mit Acetanhydrid (BRUNNER, M. 18, 109). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 105°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. — Wird von n-Natronlauge schon bei Zimmertemperatur verseift.

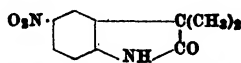
1-Nitroso-3,3-dimethyl-oxindol $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3)_2 \\ \diagdown N(NO) \end{smallmatrix} > CO$. B. Durch Einleiten von nitrosen Gasen in eine eisgekühlte ätherische Lösung von 3,3-Dimethyl-oxindol (BRUNNER, M. 18, 111). — Blättchen (aus Petroläther). F: 60° (Zers.). Geht bei längerer Einw. von Wasser in 3,3-Dimethyl-oxindol über.

5,7-Dibrom-3,3-dimethyl-oxindol $C_{10}H_8ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, M. 58 [1931], 375. — B. Aus 3,3-Dimethyl-oxindol in Eisessig und überschüssigem Bromwasser (BRUNNER, M. 18, 113). Aus 3,3-Dimethyl-indolin (Bd. XX, S. 290) und überschüssigem Bromwasser (B., M. 18, 120). Aus trimerem 3,3-Dimethyl-indolenin (Bd. XX, S. 321) in Salzsäure durch Einw. von Bromwasser (B., M. 18, 862). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°; unlöslich in siedender verdünnter Salzsäure, löslich in warmer verdünnter Kalilauge unter Bildung eines beim Erkalten in Blättchen sich abscheidenden Kaliumsalzes (?) (B., M. 18, 863; 17, 277; 18, 113, 120). — Liefert bei der Einw. von Methyljodid und Natriummethylat in Methanol bei 100° 5,7-Dibrom-1,3,3-trimethyl-oxindol (B., M. 17, 277).



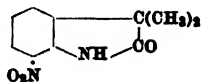
5,7-Dibrom-1,3,3-trimethyl-oxindol $C_{13}H_{11}ONBr_2 = CH_3 \cdot NC_6H_2Br_2(C(CH_3)_2)_2O$. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, M. 58 [1931], 375. — B. Bei der Einw. von Bromwasser im Überschuß auf 2-Oxy-1,3,3-trimethyl-indolin (Bd. XX, S. 321) in verd. Schwefelsäure (BRUNNER, M. 17, 267). Aus 1,3,3-Trimethyl-oxindol und Bromwasser (B., M. 17, 276). Beim Erhitzen von 5,7-Dibrom-3,3-dimethyl-oxindol mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 100° (B., M. 17, 277). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°; ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in heißem Wasser; schwer löslich in Säuren, unlöslich in siedenden Alkalien (B., M. 17, 267). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von etwas Kaliumdichromat violett (B., M. 17, 268).

5-Nitro-3,3-dimethyl-oxindol $C_{10}H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, M. 58 [1931], 384. — B. Als Hauptprodukt neben 7-Nitro-3,3-dimethyl-oxindol beim Erwärmen von 3,3-Dimethyl-oxindol in Eisessig mit konz. Salpetersäure (BRUNNER, M. 18, 112). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). F: 262° (korr.). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol.

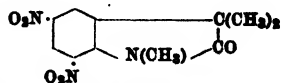


5-Nitro-1,3,3-trimethyl-oxindol $C_{13}H_{13}O_2N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_2(NO_2)(C(CH_3)_2)_2O$. B. Beim Erwärmen von 1,3,3-Trimethyl-oxindol mit Salpetersäure auf dem Wasserbad (B., M. 17, 278). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201—202° (B.), 203—204° (CIAMICIAN, PROCOINI, B. 29, 2467). — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad 5,7-Dinitro-1,3,3-trimethyl-oxindol (B.).

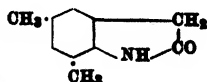
7-Nitro-3,3-dimethyl-oxindol $C_{10}H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BRUNNER, M. 58 [1931], 386. — B. s. bei 5-Nitro-3,3-dimethyl-oxindol. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol) (B., M. 18, 113). F: 194° (korr.) (B., M. 58, 380, 386).



5,7-Dinitro-1,3,3-trimethyl-oxindol $C_{13}H_{11}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 2-Oxy-1,3,3-trimethyl-indolin mit Salpetersäure (B., M. 17, 266). Beim Erwärmen von 5-Nitro-1,3,3-trimethyl-oxindol mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (B., M. 17, 279). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Benzol und heißem Eisessig; sehr schwer löslich in Säuren, fast unlöslich in Soda-Lösung und Kalilauge.



6. 2-Oxo-5,7-dimethyl-indolin, 5,7-Dimethyl-oxindol $C_{12}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen (Carbomethyl). B. Beim Behandeln von 2-Nitro-3,5-dimethyl-phenyllessigsäure mit Zinn und Salzsäure (WISPEK, B. 16, 1580). — Nadeln (aus



verd. Alkohol). F: 231—232°. Sublimiert gegen 215°. Unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in heißem Alkohol und in heißem Benzol. Unlöslich in Ammoniak, löslich in warmer Kalilauge. Unzersetzt löslich in heißer konzentrierter Salzsäure und in kalter konzentrierter Schwefelsäure.

7. **3-Oxo-1-äthyl-isoindolin, 3-Äthyl-phthalimidin** $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH(C_2H_5) \\ NH \end{smallmatrix}$. B. Man reduziert 1-Äthyl-phthalazon-(4) mit Zink und starker Salzsäure (DAUBE, B. 38, 208). — Krystalle. F: 105°. Färbt sich an der Luft rot.

8. **4-Oxo-3-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** oder **3-Oxo-2.2-dimethyl-indolin** $C_{10}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot CH(CH_3) \\ \diagdown NH \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ oder $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von α (oder β)-Anilino-isobuttersäure vom Schmelzpunkt 184—185° (Bd. XII, S. 495) mit pulverisiertem Natriumalkoholat und festem Kaliumhydroxyd auf 270—320° (BUCHERER, GÖLLE, B. 39, 991). — Prismen (aus verd. Alkohol). Sublimiert bei 110°, schmilzt bei 150° bis 151°. Unlöslich in Soda-Lösung, löslich in heißer verdünnter Salzsäure, ziemlich leicht löslich in heißer Natronlauge. — Gibt mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid einen Farbstoff.

5. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{13}ON$.

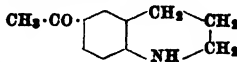
1. **Lactam der β -Amino- α,α -dimethyl- β -phenyl-propionsäure** $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3)_2 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} > CO$.

Lactam der β -Anilino- α,α -dimethyl- β -phenyl-propionsäure $C_{11}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3)_2 \\ \diagdown N(C_2H_5) \end{smallmatrix} > CO$. B. Aus Dimethylketen und Benzalanilin (STAUDINGER, KLEVER, B. 40, 1152). — Krystalle (aus Methanol). F: 148—149°.

2. **2-Oxo-3-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 3-Äthyl-3.4-dihydro-carbostyryl, 3-Äthyl-hydrocarbostyryl** $C_{11}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ \diagdown NH \cdot CO \end{smallmatrix}$ bezw.

desmotrope Formen. B. Man versetzt inakt. Äthyl-benzyl-essigsäure unter Kühlung mit rauchender Salpetersäure, gießt das Gemisch in Wasser und reduziert das erhaltene Öl mit Zinn und Salzsäure (BAEYER, JACKSON, B. 13, 119). — Krystalle (aus Wasser). F: 87—88°. Sehr schwer löslich in Ligroin, ziemlich schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol; leicht löslich in konz. Säuren, ziemlich schwer in Alkalien. — Liefert bei der Einw. von Phosphorpentachlorid 2-Chlor-3-äthyl-chinolin und 3-Äthyl-carbostyryl (?).

3. **6-Oxo-6-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 6-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{11}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.



6-Chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{13}ONCl =$

$CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \\ \diagdown NH \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. KUNCKELL, C. 1910 II, 661. — B.

Beim Erwärmen von 1-Acetyl-6-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbad (K., VOLLMER, B. 42, 3198; K., C. 1910 II, 661). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 123—124°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (K., V.), sehr schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin und Petroläther (K.). — Liefert in alkoh. Lösung bei Einw. nitroser Gase bei 5—10° 1-Nitroso-6-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (K.).

1-Acetyl-6-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{15}O_2NCl =$

$CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \text{---} CH_2 \\ | \\ N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. KUNCKELL, C. 1910 II, 661.

— B. Aus 1-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Einw. von Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (K., V., B. 42, 3197; K., C. 1910 II, 661). — Nadeln (aus Benzol). F: 137°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Petroläther (K., V.). — Liefert beim Erwärmen mit schwach alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung 1-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(6) (K., V.). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht x.x.x-Trinitro-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (K.).

1. Nitroso-6-chloroacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{11}O_2N_2Cl =$
 $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ N(NO) \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus 6-Chloroacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in Alkohol
 und nitrosen Gasen bei 5–10° (K., C. 1910 II, 661). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

1. Acetyl-6-bromoacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{13}O_2NBr =$
 $CH_3Br \cdot CO \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ N(CO \cdot CH_2) \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus 1-Acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch
 Einw. von Bromoacetyl-bromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff
 (K., V., B. 42, 3179; K., C. 1910 II, 661). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Leicht löslich
 in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin.

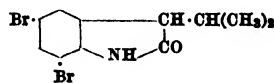
1. Acetyl-6-chlorbromoacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{13}H_{13}O_2NClBr =$
 $CHClBr \cdot CO \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ N(CO \cdot CH_2) \cdot CH_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus 1-Acetyl-6-chloroacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-
 chinolin und Brom in Eisessig (K., C. 1910 II, 661). — Blättchen (aus Benzol). F: 179°. Löslich
 in Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin. — Gibt
 bei der Oxydation mit schwach alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung 1-Acetyl-1.2.3.4-
 tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(6).

4. 2-Oxo-3-isopropyl-indolin, 3-Isopropyl-oxindol $C_{11}H_{13}ON =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH[CH(CH_3)_2] \\ | \\ NH \end{smallmatrix} CO$ bzw. desmotrope Formen. B. Man erhitzt β -Isovaleryl-phenyl-
 hydrazin mit Kalk im Wasserstoffstrom auf 227° (SCHWARZ, M. 24, 569). — Nadeln (aus verd.
 Alkohol oder Wasser). F: 106°. Liefert in verd. Schwefelsäure bei Behandlung mit Bromwasser
 5.7-Dibrom-3-isopropyl-oxindol. Gibt mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol
 bei 110–120° 1-Methyl-3-isopropyl-oxindol; erhitzt man das Silbersalz mit Methyljodid
 in Äther auf 70°, so entsteht 2-Methoxy-3-isopropyl-indol. — Die Lösung in konz. Schwefel-
 säure wird auf Zusatz von Braunstein oder Kaliumdichromat rot, die Lösung in konz. Salz-
 säure auf Zusatz von konz. Salpeter-Lösung erst grün, dann rot. — $AgC_{11}H_{13}ON$. Krystal-
 linischer Niederschlag. F: 163°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystallinischer
 Niederschlag. F: 139°.

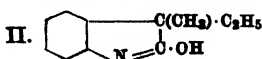
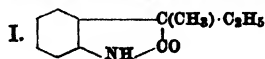
1-Methyl-3-isopropyl-oxindol $C_{13}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH[CH(CH_3)_2] \\ | \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} CO$. B. Man
 destilliert β -Isovaleryl- α -methyl-phenylhydrazin mit Kalk bei 245° (SCH., M. 24, 576). Bei
 16-stdg. Erhitzen von 3-Isopropyl-oxindol mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol
 auf 110–120° (SCH., M. 24, 573). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96°. Sehr schwer löslich in
 Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

1-Acetyl-3-isopropyl-oxindol $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH[CH(CH_3)_2] \\ | \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} CO$. B. Aus
 3-Isopropyl-oxindol und Acetanhydrid in der Siedehitze (SCH., M. 24, 574). — Prismen (aus
 Alkohol). F: 104°. Fast unlöslich in kalter, leicht löslich in warmer Kalilauge unter Ver-
 seifung.

5.7-Dibrom-3-isopropyl-oxindol $C_{11}H_{11}ONBr_2$, s.
 nebenstehende Formel. B. Aus 3-Isopropyl-oxindol in verd.
 Schwefelsäure und Bromwasser (SCH., M. 24, 575). — Gelb-
 braunes, krystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 142°. Ziem-
 lich leicht löslich in n-Kalilauge.

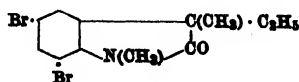


5. 2-Oxo-3-methyl-3-äthyl-indolin, 3-Methyl-3-äthyl-oxindol bzw.
 2-Oxy-3-methyl-3-äthyl-indolenin $C_{11}H_{13}ON$, Formel I bzw. II.



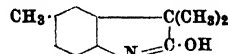
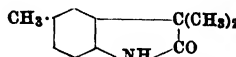
1.3-Dimethyl-3-äthyl-oxindol $C_{13}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2(C_2H_5) \\ | \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} CO$. B. Man
 oxydiert 1.3-Dimethyl-3-äthyl-2-methylen-indolin (Bd. XX, S. 328) mit Permanganat in
 alkal. Lösung unter Eiskühlung (PLANCHER, G. 28 II, 384). — Liefert bei Behandlung mit
 Bromwasser 5.7-Dibrom-1.3-dimethyl-3-äthyl-oxindol.

5.7-Dibrom-1.3-dimethyl-3-äthyl-oxindol
 $C_{15}H_{15}ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1.3-Dimethyl-
 3-äthyl-oxindol in essigsaurer Lösung und Bromwasser (PL.,
 G. 28 II, 385). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). Monoklin

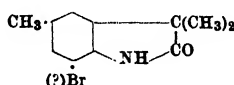


prismatisch (BOKKIS; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 562). F: 121—122°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; löst sich in konz. Säuren und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

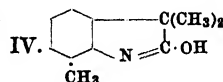
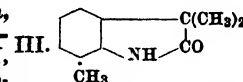
6. 2-Oxo-3.3.5-trimethyl-indolin, 3.3.5-Trimethyl-oxindol bzw. **2-Oxy-3.3.5-trimethyl-indolenin** $C_{11}H_{13}ON$, Formel I bzw. II. *B.* Man erhitzt β -Isobutyryl-p-tolyldiazin mit Kalk auf 220—240° (BRUNNER, *M.* 27, 1188). Aus 3.3.5-Trimethyl-indolenin (Bd. XX, S. 327) beim Erwärmen mit Silbernitrat und Ammoniak in Alkohol auf dem Wasserbad (GREGG, *M.* 27, 740). Neben einer bei 81—82° schmelzenden Verbindung $C_{11}H_{13}ON$ beim Verseifen von 3.3.5-Trimethyl-indolenin-carbonsäure-(2)-nitril mit 20%iger alkoh. Kalilauge (PLANCHER, CARRASCO, *R. A. L.* [5] 18 II, 278). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 144—145° (BR.), 146° (G.), 146—147° (P. C.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und warmem Benzol, unlöslich in kaltem Wasser, löslich in warmer konzentrierter Natronlauge (BR.). — Bei Zusatz von Bromwasser zu der Lösung in Salzsäure (D: 1,19) entsteht 7(?)-Brom-3.3.5-trimethyl-oxindol (BR.). — $AgC_{11}H_{13}ON$. Gelatinöses (BR.).



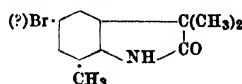
7(?) -Brom-3.3.5-trimethyl-oxindol $C_{11}H_{13}ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.3.5-Trimethyl-indolenin in Salzsäure bei der Einw. von Bromwasser (GREGG, *M.* 27, 741). Bei der Einw. von Bromwasser auf 3.3.5-Trimethyl-oxindol in Salzsäure (D: 1,19) (BRUNNER, *M.* 27, 1190). — Prismen (aus Alkohol). F: 214° (B.).



7. 2-Oxo-3.3.7-trimethyl-indolin, 3.3.7-Trimethyl-oxindol bzw. **2-Oxy-3.3.7-trimethyl-indolenin** $C_{11}H_{13}ON$, Formel III bzw. IV. *B.* Man erhitzt β -Isobutyryl-o-tolyldiazin mit Kalk auf 190—200° (BRUNNER, *M.* 27, 1184). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 150°. Kp: 285—295°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig; löslich in konz. Mineralsäuren und in konz. Kalilauge. — Gibt bei Behandlung mit Bromwasser in Gegenwart von Salzsäure (D: 1,19) 5(?) -Brom-3.3.7-trimethyl-oxindol. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Braunstein oder Kaliumdichromat carminrot. — $AgC_{11}H_{13}ON$. Mikroskopische Säulen.



5(?) -Brom-3.3.7-trimethyl-oxindol $C_{11}H_{13}ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Bromwasser auf 3.3.7-Trimethyl-oxindol in Salzsäure (D: 1,19) (BRUNNER, *M.* 27, 1186). — Blättchen (aus Alkohol). F: 179—180°. Löslich in warmer Natronlauge.



8. 3-Oxo-1-propyl-isoindolin, 3-Propyl-phthalimidin $C_{11}H_{13}ON$ = $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \\ NH \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Zink auf 1-Propyl-phthalazon-(4) in Salzsäure (D: 1,19) (BROMBERG, *B.* 29, 1437). — Nadeln (aus Wasser). F: 135—136°.

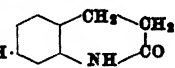
6. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{15}ON$.

1. 2-Oxo-3-benzyl-piperidin, 3-Benzyl-piperidon-(2) $C_{12}H_{15}ON$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Man erhitzt δ -Amino- α -benzyl-n-valeriansäure auf 210—215° $H_2C \cdot NH \cdot CO$

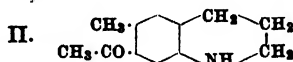
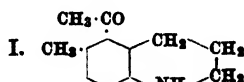
(ASCHAN, *B.* 23, 3696; 24, 2447). — Blättchen (aus Wasser). F: 117—118°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol und siedendem Wasser, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser (A., *B.* 23, 3696). — Liefert bei der Einw. von Natrium in siedendem Amylalkohol 3-Benzyl-piperidin (A., *B.* 24, 2448). Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure allmählich δ -Amino- α -benzyl-n-valeriansäure (A., *B.* 24, 2447). — Pikrat $C_{12}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Krystalle. F: 97°; zersetzt sich bei ca. 150°; schwer löslich in Wasser (A., *B.* 23, 3697).

1-Nitroso-3-benzyl-piperidon-(2) $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Aus $H_2C \cdot N(NO) \cdot CO$

3-Benzyl-piperidon-(2) in verd. Schwefelsäure und Kaliumnitrit-Lösung (A., *B.* 23, 3697). — Prismen (aus Alkohol). F: 61,5—62,5°. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther. — Liefert beim Erhitzen auf 100° oder beim Behandeln mit überschüssiger Natronlauge und nachfolgenden Destillieren des nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure gewonnenen Reaktionsprodukts das Lacton der δ -Oxy- α -benzyl-n-valeriansäure (Bd. X, S. 283) (A., *B.* 23, 3697; 24, 2447).

2. 2-Oxo-7-isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 7-Isopropyl-3.4-dihydro-carbostyrl, 7-Isopropyl-hydrocarbostyrl $C_{15}H_{15}ON$, s. untenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Man reduziert β -[2-Amino-4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und behandelt das Reduktionsprodukt mit Salzsäure $(CH_3)_2CH \cdot$  (WIDMAN, B. 19, 2771, 2772; vgl. W., B. 24, 455). Man nitiert β -[4-Isopropyl-phenyl]-propionsäure mit rauchender Salpetersäure (D: 1,53) bei 0° bis -5°, behandelt das erhaltene Nitroderivat mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung und versetzt mit Salzsäure oder reduziert das Nitroderivat durch Kochen mit Zinn und Salzsäure (W., B. 19, 2776). — Tafeln oder Prismen (aus Benzol + Petroläther). Rhombisch bipyramidal (BÄCKSTRÖM, B. 19, 2778; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 787). F: 134°; n_D : 1,6204; sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol; unlöslich in Alkalien und Säuren (W., B. 19, 2771, 2779).

3. 5¹ (oder 7¹)-Oxo-6-methyl-5 (oder 7)-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 6-Methyl-5 (oder 7)-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{11}ON$, Formel I oder II.



6-Methyl-1.5 (oder 1.7)-diacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{14}H_{17}O_2N$ = $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus 1-Acetyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Einw. von Acetyl bromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (KUNCKELL, C. 1910 II, 661). — Krystalle (aus Benzol). F: 160°. Löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther.

6-Methyl-5 (oder 7)-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{11}H_{11}ONCl$ = $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ NH \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Beim Kochen von 1-Acetyl-6-methyl-5 (oder 7)-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit 20%iger Salzsäure (K., C. 1910 II, 661). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Petroläther. — $C_{11}H_{11}ONCl + HCl$. Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 218°. — $2C_{11}H_{11}ONCl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Lösen in Alkohol.

1-Acetyl-6-methyl-5 (oder 7)-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{14}H_{16}O_2NCl$ = $CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 1-Acetyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Einw. von Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (K., VOLLMER, B. 42, 3199; K., C. 1910 II, 661). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132°. Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig und Ligroin, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Liefert beim Erwärmen mit schwach alkalischer Wasserstoffperoxyd-Lösung 1-Acetyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(5 oder 7) (K.). Mit Brom in Eisessig erhält man 1-Acetyl-6-methyl-5 (oder 7)-chlorbromacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (K.). Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad entsteht die Verbindung $C_9H_{10}O_2N$ (s. u.) (K.).

Verbindung $C_9H_{10}O_2N$. B. Aus 1-Acetyl-6-methyl-5 (oder 7)-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (K., C. 1910 II, 661). — Nadeln (aus Wasser). F: 259° (Zers.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und heißem Wasser, unlöslich in Ligroin und Petroläther; löslich in Alkalilauge.

1-Acetyl-6-methyl-5 (oder 7)-bromacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{14}H_{16}O_2NBr$ = $CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 1-Acetyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Einw. von Bromacetyl bromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (K., V., B. 42, 3199; K., C. 1910 II, 661). — Nadeln. F: 128°.

1-Acetyl-6-methyl-5 (oder 7)-chlorbromacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin $C_{14}H_{16}O_2NClBr$ = $CHClBr \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 1-Acetyl-6-methyl-5 (oder 7)-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin und Brom in Eisessig (K., C. 1910 II, 662). — Nadeln (aus Benzol). F: 143°. Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Ligroin.

4. **8-Methyl-5 (oder 6 oder 7)-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{11}H_{15}ON$
 $= CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \backslash \\ NH \cdot CH_2 \end{matrix}$

1-Acetyl-8-methyl-5 (oder 6 oder 7)-chloracetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin
 $C_{11}H_{14}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \backslash \\ N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 1-Acetyl-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Einw. von Chloracetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (K., C. 1910 II, 662). — Krystalle (aus Alkohol). F: 120°. Löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin, Äther und Petroläther. — Liefert mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung 1-Acetyl-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-Bz-carbonsäure.

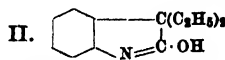
1-Acetyl-8-methyl-5 (oder 6 oder 7)-bromacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin
 $C_{11}H_{14}O_2NBr = CH_2Br \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \backslash \\ N(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{matrix}$. B. Aus 1-Acetyl-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin durch Einw. von Bromacetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (K., C. 1910 II, 662). — Nadeln (aus Benzol). F: 125–126°. Löslich in Äther; verhält sich zu den übrigen Lösungsmitteln wie die oben beschriebene entsprechende Chlorverbindung.

5. **2-Oxo-3.3-diäthyl-indolin,**

3.3-Diäthyl-oxindol bezw. **2-Oxy-**

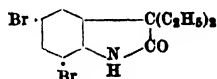
3.3-diäthyl-indolenin $C_{13}H_{15}ON$, For-

mel I bezw. II. B. Neben 3.3-Diäthyl-indolenin-carbonsäure-(2) beim Kochen ihres Nitrils mit alkoh. Kalilauge (PLANCHER, G. 28 II, 413). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 157° bis 158°. — Liefert bei der Einw. von Bromwasser 5.7-Dibrom-3.3-diäthyl-oxindol.



1-Methyl-3.3-diäthyl-oxindol $C_{13}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{matrix} C(C_2H_5)_2 \\ \backslash \\ N(CH_3) \end{matrix} > CO$. B. Man oxydiert 1-Methyl-3.3-diäthyl-2-methylen-indolin (Bd. XX, S. 334) mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (Pl., G. 28 II, 353). — Krystalle. F: 65°. — Liefert in Eisessig mit Bromwasser 1-Methyl-5.7-dibrom-3.3-diäthyl-oxindol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und etwas Kaliumdichromat eine rote Färbung.

5.7-Dibrom-3.3-diäthyl-oxindol $C_{13}H_{15}ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.3-Diäthyl-oxindol und Bromwasser in Eisessig (Pl., G. 28 II, 414). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171°.



1-Methyl-5.7-dibrom-3.3-diäthyl-oxindol $C_{13}H_{15}ONBr_2 = CH_3 \cdot NC_6H_3Br_2(C_2H_5)_2 \cdot O$. B. Aus 1-Methyl-3.3-diäthyl-oxindol oder 1-Methyl-2-oxy-3.3-diäthyl-indolin (Bd. XX, S. 328) in Eisessig bei der Einw. von Bromwasser (Pl., G. 28 II, 355, 369). — Nadeln (aus Essigsäure oder Essigester), Krystalle (aus Petroläther). Rhombisch bipyramidal (BOERIS; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 562). F: 92–93°.

6. **3-Oxo-1-isobutyl-isindolin, 3-Isobutyl-phthalimidin** $C_{11}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \backslash \\ CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix} > NH$. B. Bei der Einw. von Zink auf 1-Isobutyl-phthalazon-(4) in rauchender Salzsäure (WÖBLING, B. 38, 3925). — Krystalle (aus 60%igem Alkohol). F: 153°.

7. **4-Oxo-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-phenyl-piperidon-(4), Benzaldiacetonamin** $C_{11}H_{17}ON = H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$

B. Beim Kochen von saurem oxallosem Diacetonamin mit Benzaldehyd in Alkohol (HEINTZ, A. 193, 63; E. FISCHER, B. 16, 2237). Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf γ -Oxo- ϵ -methyl- α -phenyl- α,β -hexadien (PAULY, B. 32, 2244). — Tafeln (aus Ligroin), Prismen (aus Äther). Monoklin prismatisch (LUEDECKE, A. 193, 64; Z. Kr. 6, 266; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 731). F: 62–63° (F., B. 16, 2237), 61,2° (H.). Siedet unter Zersetzung bei 230°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (H.). — Bei der Einw. von Natriumamalgam in schwach salzsauer gehaltener Lösung erhält man Benzaldiacetonalkamin (S. 68) in einer festen und einer flüssigen Form (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 95622; C. 1898 I, 1048; Frdl. 5, 781; vgl. F., B. 16, 2237; 17, 1797). Bei der elektrolytischen Reduktion in schwach alkalischer Lösung entsteht nur die flüssige Form (Ch. F. SCH., D. R. P. 95623; C. 1898 I, 647; Frdl. 5, 796). Bei Einw. von Kaliumcyanid und Salzsäure erhält man Benzaldiacetonamin-

cyanhydrin (Syst. No. 3336) (Ch. F. SCH., D.R.P. 91122; *Frdl.* 4, 1217). — $C_{13}H_{17}ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — $2C_{13}H_{17}ON + H_2SO_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser mit saurer Reaktion (H.). — $C_{13}H_{17}ON + HNO_3 + aq.$ Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Äther, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in heißem Wasser (H.). — $2C_{13}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Unlöslich in kaltem Alkohol (H.). — Oxalat $2C_{13}H_{17}ON + C_2H_2O_4$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser; leicht löslich in Salzsäure und in Oxalsäure (F., B. 16, 2237; H.).

2.2-Dimethyl-6-phenyl-piperidon-(4)-oxim, Benzaldiacetonamin-oxim

$H_3C \cdot C(N:OH) \cdot CH_3$
 $C_{13}H_{19}ON_2 = C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$. B. Aus Benzaldiacetonamin in Alkohol und Hydroxylamin-hydrochlorid in Wasser (HARRIES, B. 29, 523). — Tafeln (aus Alkohol). F: 140–141°. Schwer löslich in siedendem Wasser und in Äther; 1 g löst sich in 3 cm³ siedendem Alkohol. — Einw. von Zinkstaub und Eisessig: H.

1-Nitroso-2.2-dimethyl-6-phenyl-piperidon-(4), N-Nitroso-benzaldiacetonamin

$H_3C \cdot CO \cdot CH_3$
 $C_{13}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot HC \cdot N(NO) \cdot C(CH_3)_2$. B. Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf Benzaldiacetonamin in verd. Salzsäure (KOHN, WENZEL, M. 27, 985). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (v. LANG; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 731). F: 66–68°.

2.2-Dimethyl-6-(2-nitro-phenyl)-piperidon-(4), o-Nitro-benzaldiacetonamin

$H_3C \cdot CO \cdot CH_3$
 $C_{13}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$. B. Beim Kochen von saurem oxalsaurem Diacetonamin und 2-Nitro-benzaldehyd in siedendem Alkohol (ANTRICK, A. 227, 374). — Dickflüssiges, gelbliches Öl. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_{16}O_4N_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei etwa 200°. — $2C_{13}H_{16}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 193° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — Oxalat $2C_{13}H_{16}O_4N_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei etwa 190°. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

2.2-Dimethyl-6-(3-nitro-phenyl)-piperidon-(4), m-Nitro-benzaldiacetonamin

$H_3C \cdot CO \cdot CH_3$
 $C_{13}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$. B. Analog der Bildung des o-Nitro-benzaldiacetonamins (A., A. 227, 376). — Dickflüssig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — Bei der Einw. von Zinnchlorür und konz. Salzsäure erhält man 2.2-Dimethyl-6-[3-amino-phenyl]-piperidon-(4). — $C_{13}H_{18}O_3N_2 + HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 208°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — Sulfat. Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. — $2C_{13}H_{18}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 203° (Zers.). — Oxalat. Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei etwa 200°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, schwer löslich in heißem Alkohol, etwas leichter löslich in heißem Wasser.

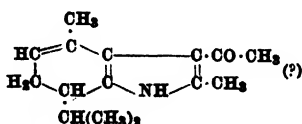
2.2-Dimethyl-6-(4-nitro-phenyl)-piperidon-(4), p-Nitro-benzaldiacetonamin

$H_3C \cdot CO \cdot CH_3$
 $C_{13}H_{16}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$. B. Analog der Bildung des o-Nitro-benzaldiacetonamins (A., A. 227, 379). — Nadeln (aus Äther). F: 142,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin. Reagiert alkalisch. — Liefert bei Behandlung mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 2.2-Dimethyl-6-[4-amino-phenyl]-piperidon-(4). — $C_{13}H_{18}O_3N_2 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 206° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_{13}H_{18}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus Wasser). F: 218° (Zers.). — Oxalat. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser.

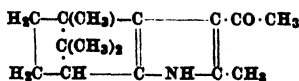
8. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{21}ON$.

1. 2.4-Dimethyl-7-isopropyl-3-acetyl-6.7(?)-dihydro-indol, „β-2-Methyl-3-acetyl-camphenpyrrol“

$C_{17}H_{27}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DUDEN, HEYNSIUS, B. 34, 3057. — B. Man erhitzt α-2-Methyl-3-acetyl-camphenpyrrol (S. 301) mit 50%iger Schwefelsäure (DUDEN, TREFF, A. 313, 38). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 134–135° (D., T.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (D., T.). Wird von siedenden verdünnten Säuren, Natronlauge, Zinkstaub und Eisessig sowie von Essigsäureanhydrid nicht verändert (D., T.). Reduziert heiße, alkoholische Silbernitrat-Lösung (D., T.).

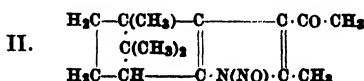
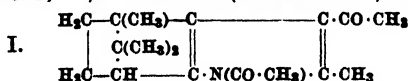


2. **5-Methyl-4-acetyl-[bornyleno-3'.2':2.3-pyrrol]**¹⁾, **2.4-Dimethyl-4.7-isopropyliden-3-acetyl-4.5.6.7-tetrahydro-indol**, „ α -2-Methyl-3-acetyl-camphenpyrrol“ $C_{11}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. B.



Aus 3-Oxy-5-methyl-4-acetyl-2.3-dihydro-[bornyleno-3'.2':2.3-pyrrol] (Syst. No. 3239) durch Erhitzen auf 120° oder Kochen mit Alkohol (DUDEN, TREFF, A. 313, 34). — Prismen (aus Eisessig). F: 231°. Kp: ca. 325°. Sublimierbar. Löslich in 14 Tln. Alkohol, ziemlich schwer löslich in Methanol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Besitzt nur schwach basischen Charakter. Das Hydrochlorid gibt schon an der Luft Chlorwasserstoff ab. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedendem Eisessig 2-Methyl-3-acetyl-camphenpyrrolin (S. 282) und 2-Methyl-camphenpyrrolin (Bd. XX, S. 255). Beim Erwärmen mit 50%iger Schwefelsäure erhält man β -2-Methyl-3-acetyl-camphenpyrrol. Reagiert mit Benzaldehyd in Gegenwart von verdünnter Natronlauge bei 50–60° unter Bildung von 2-Methyl-3-cinnamoyl-camphenpyrrol (S. 354).

5-Methyl-1.4-diacetyl-[bornyleno-3'.2':2.3-pyrrol] $C_{11}H_{19}O_2N$, Formel I. B. Man kocht α -2-Methyl-3-acetyl-camphenpyrrol mit Acetanhydrid und Natriumacetat (D., T., A. 313, 35). — Nadeln (aus Methanol). F: 88°.



1-Nitroso-5-methyl-4-acetyl-[bornyleno-3'.2':2.3-pyrrol] $C_{11}H_{19}O_2N_2$, Formel II. B. Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf α -2-Methyl-3-acetyl-camphenpyrrol in Alkohol (D., T., A. 313, 36). — Gelbliche Prismen (aus Ligroin). F: 119°.

9. 4-Oxo-2.2.6.6-tetramethyl-3-benzyl-piperidin, 2.2.6.6-Tetramethyl-3-benzyl-piperidon-(4) $C_{18}H_{23}ON$ = $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$.

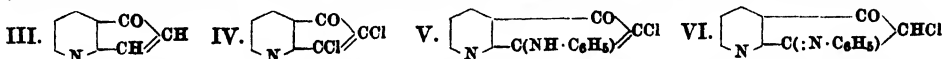
2.2.6.6-Tetramethyl-3-[α -chlor-benzyl]-piperidon-(4) $C_{18}H_{21}ONCl$ = $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 250.

6. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}ON$.

1. Oxo-Verbindungen C_8H_5ON .

1. **3-Oxo-7-aza-inden**²⁾ C_8H_5ON , Formel III.

1.2-Dichlor-3-oxo-7-aza-inden („Dichlorpyrindon“) $C_8H_3ONCl_2$, Formel IV. B. Man läßt eine mit 50%iger Natronlauge versetzte Natriumperoxyd-Lösung unter Kühlung zu 7.8-Dichlor-chinolinchinon-(5.6) tropfen (ZINCKE, WIEDERHOLD, A. 290, 372). — Gelbe Nadeln (aus verd. Methanol). F: 112°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in den gebräuch-



lichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Salzsäure. — Gibt mit Chlor in Chloroform eine gelbe, harzige Masse, die bei Behandlung mit Natronlauge und etwas Alkohol in 2-Trichlorvinyl-pyridin-carbonsäure-(3) übergeht. Wird von Natronlauge hydrolytisch gespalten unter Bildung von 2-[α,β -Dichlor-vinyl]-pyridin-carbonsäure-(3). Liefert beim kurzen Erwärmen mit Anilin in Eisessig Chloranilinopyrindon (Formel V bezw. VI; Syst. No. 3205a).

2. **3-Oxo-indolenin** C_8H_5ON = $C_6H_4\cdot\text{C}(\text{CO})\cdot\text{CH}$.

3-Oximino-indolenin (3-Nitroso-indol) $C_8H_5ON_2$ = $C_6H_4\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{CH}$. B. Bei der Einw. von Natriumäthylat und Isoamylnitrit auf Indol (ANGELL, MARCHETTI, R. A. L.

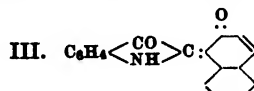
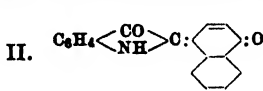
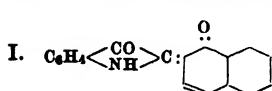
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

²⁾ Über den Gebrauch des Präfixes „Aza“ vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX–XV.

[5] 16 I, 381; vgl. a. ANGELL, Neue Studien in der Pyrrol- und Indolgruppe in *ABRENS Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge*, Bd. 17 [Stuttgart 1912], S. 311. — Zersetzt sich bei 170° (A., M.).

3-Isonitro-indolenin $C_8H_7O_2N_2 = C_8H_7 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NO}_2\text{H}) \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{CH}$ ist desmotrop mit 3-Nitro-indol $C_8H_7 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NO}_2) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH}$, Bd. XX, S. 310.

2-Chlor-3-oxo-indolenin, Isatinchlorid $C_8H_5ONCl = C_8H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{CCl}$. B. Beim Erwärmen von Isatin in trockenem Benzol mit Phosphorpentachlorid (BAEYER, B. 12, 456). — Braune Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 180°; leicht löslich in Äther, Alkohol, Eisessig und heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol und in Ligroin; die Lösungen sind blau (B., B. 12, 456). — Zersetzt sich beim Stehenlassen an feuchter Luft (B., B. 12, 456). Gibt bei der Reduktion mit Jodwasserstoff in Eisessig (B., B. 12, 457), mit alkoh. Schwefelammonium (B., B. 11, 1297), mit gelbem Phosphor (B., B. 11, 1297; vgl. B., EMMERLING, B. 3, 515) oder mit Zinkstaub und Eisessig Indigo und Indirubin (B., B. 12, 457). Isatinchlorid liefert in Benzol-Lösung bei der Kondensation mit α -Naphthol [Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo (Formel I) und [Naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indolignon (Formel II) (FRIEDLAENDER, B. 41, 775; BEZDZIK, FRIEDLAENDER, M. 29, 379), mit β -Naphthol [Naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indigo



(Formel III) (BE., F., M. 29, 381), mit Anthranol [Anthracen-(9)]-[indol-(2)]-indolignon $C_8H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}_6H_4 \\ \text{C}_6H_4 \end{smallmatrix} \text{CO}$ (BE., F., M. 30, 875; F., B. 42, 1061; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 193272; C. 1908 I, 576; *Frdl.* 9, 606). Bei der Kondensation mit Brenzcatechin entsteht [3-Oxy-benzol]-[indol-(2)]-indigo $C_8H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) \\ \text{CH} = \text{CH} \end{smallmatrix} \text{CH}$ (F., SCHULOFF, M. 29,

392), mit Resorcin [4-Oxy-benzol]-[indol-(2)]-indigo $C_8H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{CH} : \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OH}$ (F., SCH., M. 29, 387), mit 1.2-Dioxy-naphthalin [3-Oxy-naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indolignon der nebenstehenden Formel (F., B. 42, 1060). Mit Pyrogallol erhält man [3.4-Dioxy-benzol]-[indol-(2)]-indigo

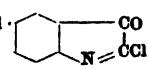
$C_8H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{C}(\text{OH}) \\ \text{CH} = \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OH}$ (F., SCH., M. 29, 392). Die Kondensation mit 3-Oxy-diphenylamin gibt [4-Anilino-benzol]-

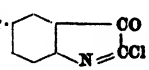
[indol-(2)]-indigo $C_8H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{CH} : \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$ (F., SCH., M. 29, 391). Mit 3-Oxy-

thionaphthen entsteht [Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_8H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} : \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C}_6H_4$

(BE., F., M. 29, 377; K. & Co., D. R. P. 193150; C. 1908 I, 576; *Frdl.* 9, 594). Isatinchlorid kondensiert sich mit Oxindol zu Indirubin (WAHL, BAGARD, C. r. 148, 719; *Bl.* [4] 5, 1044), mit 3-Phenyl-isoxazon-(5) zu [Indol-(2)]-[3-phenyl-isoxazol-(4)]-indigo

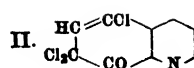
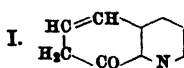
$C_8H_5 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} = \text{C} - \text{C} \cdot C_6H_5$ (WAHL, C. r. 148, 352; A. ch. [8] 17, 366).

2.5-Dichlor-3-oxo-indolenin, 5-Chlor-isatinchlorid $C_8H_5ONCl_2$, Cl.  a. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 5-Chlor-isatin mit Phosphorpentachlorid in trockenem Benzol (KALLE & Co., D. R. P. 206537; C. 1909 I, 1061; *Frdl.* 9, 595). — Gibt mit 3-Oxy-thionaphthen (K. & Co., D. R. P. 206537) und dessen Halogensubstitutionsprodukten (K. & Co., D. R. P. 206538; C. 1909 I, 1061; *Frdl.* 9, 595) blaue Küpenfarbstoffe.

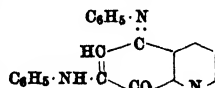
3-Chlor-5-brom-3-oxo-indolenin, 5-Brom-isatinchlorid Br.  a. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 5-Brom-isatin mit Phosphorpentachlorid in trockenem Benzol (BAEYER, B. 12, 1315). — Rothbraune Nadeln (aus Benzol). Leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Ligroin. Die Lösungen sind rotbraun. — Gibt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff in Eisessig in Gegenwart von schwefliger Säure 5.5'-Dibrom-indigo und wenig (nicht näher beschriebenes) 5.5'-Dibrom-indirubin (dunkle Nadeln).

2. Oxo-Verbindungen C_9H_7ON .

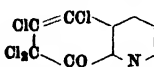
1. **8-Oxo-7,8-dihydro-chinolin** C_9H_7ON , Formel I, ist desmotrop mit 8-Oxy-chinolin, S. 91.



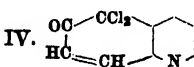
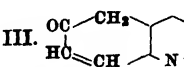
5.7.7-Trichlor-8-oxo-7,8-dihydro-chinolin $C_9H_4ONCl_3$, Formel II. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine kühl gehaltene Lösung von 8-Oxy-chinolin in Eisessig (HEBE BRAND, *B.* 21, 2977, 2983). — Nadeln (aus Benzin). Schmilzt bei 98° , bräunt sich bei 130° und zersetzt sich bei 170° vollständig. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit Mangandioxyd und konz. Salzsäure im Rohr auf $140-150^\circ$ 5.5.6.7.7-Pentachlor-8-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin. Gibt mit Natriumdisulfid 5.7-Dichlor-8-oxo-chinolin; dieses entsteht auch schon beim Kochen mit Wasser und verd. Säuren. Beim Kochen mit Alkohol erhält man 5.7-Dichlor-8-oxo-chinolin und in geringer Menge 5.6.7-Trichlor-8-oxo-chinolin und 5.7-Dichlor-8-oxo-2-äthoxy-chinolin. Liefert beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Anilin 7-Anilino-chinolinchinon-(5.8)-anil-(5) der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427). — $C_9H_4ONCl_3 + HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Salzsäure). Sehr leicht zersetzlich. *F.*: $100-102^\circ$ (Zers.). Wird durch Wasser leicht hydrolysiert.



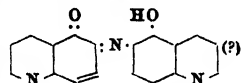
5.6.7.7-Tetrachlor-8-oxo-7,8-dihydro-chinolin $C_9H_4ONCl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chloroplatinat entsteht aus dem Chloroplatinat des 5.5.6.7.7-Pentachlor-8-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolins beim Umkrystallisieren oder beim Trocknen (HEBE BRAND, *B.* 21, 2988). — $2C_9H_4ONCl_4 + 2HCl + PtCl_4$.



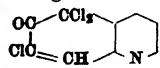
2. **6-Oxo-5,6-dihydro-chinolin** C_9H_7ON , Formel III, ist desmotrop mit 6-Oxy-chinolin, S. 85.



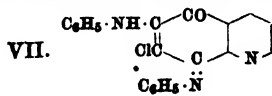
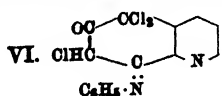
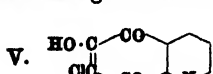
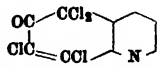
5.5-Dichlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin $C_9H_5ONCl_2$, Formel IV. *B.* Beim Einleiten von Chlor in die wäbr. Lösung von salzsaurem 6-Oxy-chinolin (FÜNER, *B.* 38, 2714; *Ar.* 244, 611) oder von salzsaurem 5-Chlor-6-oxy-chinolin (F., *Ar.* 244, 605). — Blaßgrüne Prismen oder Tafeln (aus Petroläther). *F.*: 58° (korr.). Leicht löslich in organischen Mitteln, schwer in kaltem Wasser. Beim Lösen in heißem Wasser erfolgt Gelbfärbung, beim Stehen Rotfärbung unter Abspaltung von unterchloriger Säure. Soda oder Ätzalkali färbt die wäbr. Lösung braun, Ammoniak grün oder blau. — Beim Kochen von salzsaurem 5.5-Dichlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin mit verd. Alkohol oder beim Auflösen von 5.5-Dichlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin in heißer Natriumdisulfid-Lösung erhält man 5-Chlor-6-oxy-chinolin. Geht in alkoholischer oder wäbrig-alkoholischer Lösung bei der Einw. von überschüssigem Ammoniak in Thalleiochinolin (s. nebenstehende Formel, Syst. No. 3423) über. Bildet mit salzsaurem Hydroxylamin ein braunes, mit Methylamin ein rotes, in alkoh. Lösung stark eosinartig fluoreszierendes Kondensationsprodukt. Bei gelindem Erwärmen der alkoh. Lösung mit überschüssigem Anilin entsteht 5-Chlor-8-anilino-6-oxy-chinolin. Liefert mit β -Naphthylamin ein grünes, mit 5-Amino-chinolin ein braungrünes Kondensationsprodukt. — $C_9H_5ONCl_2 + HCl$. Blaßgelbe Würfel (aus Eisessig). Färbt sich bei 180° rot und schmilzt oberhalb 240° unter Zersetzung.



5.5.7-Trichlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin $C_9H_4ONCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei langsamem Erhitzen von 5.5.7.8-Tetrachlor-6-oxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin mit Wasser bis zum Sieden (ZINCKE, MÜLLER, *A.* 264, 216, 228). — Krystalle (aus Äther + Benzin). *F.*: $105-106^\circ$. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Beim Lösen in Alkalien sowie beim Kochen mit Wasser oder besser mit Natriumdisulfid erhält man 5.7-Dichlor-6-oxy-chinolin. Gibt beim Behandeln mit Anilin 5.7-Dichlor-8-anilino-6-oxy-chinolin. — $C_9H_4ONCl_3 + HCl$. Krystallinisch. Zersetzt sich schon an der Luft.



5.5.7.8-Tetrachlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin $C_9H_3ONCl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessig-Suspension von 5.7-Dichlor-6-oxy-chinolin (ZINCKE, WINZHEIMER, *A.* 290, 334; vgl. ZINCKE, MÜLLER, *A.* 264, 207, 221) oder in eine Eisessig-Lösung von 5.5.7-Trichlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin (Z., M.). — Hellgelbe Tafeln. *F.*: $82-83^\circ$; leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, heißem Benzin und heißem Alkohol (Z., M.). — Wird beim Erwärmen mit überschüssiger Soda-Lösung auf $60-70^\circ$ in 7-Chlor-6-oxy-chinolinchinon-(5.8) (Formel V)



übergeführt (Z., W.). Liefert beim Kochen mit überschüssiger Natriumdisulfid-Lösung 5.7.8-Trichlor-6-oxy-chinolin (Z., M.). Gibt mit Anilin 5.5.7-Trichlor-6-oxo-8-phenylimino-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin (Formel VI, S. 303) (Syst. No. 3221) und 7-Chlor-6-anilino-chinolinchinon-(5.8)-anil-(8) (Formel VII, S. 303) (Syst. No. 3427) (Z., M.; Z., W.). — $C_8H_5ONCl_4 + HCl$. Körnig-krystallinisch. Zersetzt sich an der Luft (Z., M.).

3. 4-Oxo-1.4-dihydro-chinolin, Chinolon-(4), γ -Chinolon (Kynurin)

$C_8H_7ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{NH} \cdot \text{CH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-chinolin, S. 83.

γ -Chinolon-imid $C_8H_5N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH} \\ \text{NH} \text{---} \text{CH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 4-Amino-chinolin, Syst. No. 3396.

N-Methyl- γ -chinolon, N-Methyl-kynurin $C_{10}H_9ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{smallmatrix}$. B. Beim Erhitzen von 4-Methoxy-chinolin auf 300—310° (H. MEYER, M. 27, 259). — Krystalle (aus Benzol). F: 143°. Fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Methanol + Aceton). F: 178° (unscharf). Leicht löslich in Wasser. — Chloraurat. Hellgelbe Nadeln. F: 168—170°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus verd. Salzsäure). F: 178°. — Chloroplatinat. Orangegelbe Nadeln. F: 212° (Zers.).

N-Methyl- γ -chinolon-imid, N-Methyl-kynurin-imid $C_{10}H_{11}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{smallmatrix}$. — Salze $C_{10}H_{10}N_2 + HAc$ bezw. Salze des 4-Amino-chinolin-hydroxymethylats $(Ac)(CH_3)NC_6H_4 \cdot NH_2$ (zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, B. 54 [1921], 822; Ж. 53, 213). — B. Das Hydrojodid entsteht aus 4-Amino-chinolin beim Erwärmen mit Methyljodid auf 50—60° (CLAUS, FROBENIUS, J. pr. [2] 56, 184). — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 310° (CL., FR.). Die alkoholische und die wäßrige Lösung fluorescieren grün. — $C_{10}H_{10}N_2 + HI$. Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Wasser). F: 224° (CL., FR.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{10}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Orangerote Nadeln (aus Wasser). F: 225° (Zers.) (CL., FR.). Bräunt sich am Licht.

N-Methyl- γ -chinolon-acetimid $C_{11}H_{11}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \text{---} \text{CH} \end{smallmatrix}$. — Hydrojodid $C_{11}H_{11}ON_2 + HI$ bezw. 4-Acetamino-chinolin-jodmethylat $I(CH_3)NC_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, B. 54, 822; Ж. 53, 213). B. Aus 4-Acetamino-chinolin beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 120° (CLAUS, FROBENIUS, J. pr. [2] 56, 191). Gelbe Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Schwärzt sich bei 250° und schmilzt bei 291° unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem Wasser (CL., FR.).

N-Äthyl- γ -chinolon, N-Äthyl-kynurin $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{CH} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \end{smallmatrix}$. B. Beim Erhitzen von 4-Äthoxy-chinolin auf 360° (H. MEYER, M. 27, 265). — Dunkles Harz. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther. — Chloraurat. Citronengelbe Nadeln (aus Salzsäure). F: 155° (Zers.).

N-Äthyl- γ -chinolon-imid, N-Äthyl-kynurin-imid $C_{11}H_{13}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \end{smallmatrix}$. — Hydrojodid $C_{11}H_{13}N_2 + HI$ bezw. 4-Amino-chinolin-jodäthylat $I(C_2H_5)NC_6H_4 \cdot NH_2$ (zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, B. 54, 822; Ж. 53, 213). B. Aus 4-Amino-chinolin beim Erwärmen mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (CLAUS, FROBENIUS, J. pr. [2] 56, 186). Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 232° (CL., F.).

4. 2-Oxo-1.2-dihydro-chinolin, Chnolon-(2), α -Chinolon (Carbostyryl)

$C_8H_7ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-chinolin, S. 77.

α -Chinolon-imid $C_8H_5N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2-Amino-chinolin, Syst. No. 3396.

N-Methyl- α -chinolon, N-Methyl-carbostyryl $C_{10}H_9ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \text{---} \text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. DECKER, ENGLEB, B. 36, 1170. — B. Beim Kochen von Carbostyryl mit Methyljodid und wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge (FRIEDLÄNDER, MÜLLER,

B. 20, 2010). Beim Erhitzen von 2-Äthoxy-chinolin mit Methyljodid auf 100° (KNOBE, B. 30, 929). Durch Erhitzen des Silbersalzes der 1-Methyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) im Kohlendioxyd-Strom (KAUFMANN, ALBERTINI, B. 42, 3789) oder Wasserstoffstrom (ROSER, A. 282, 367). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Chinolinjodmethylat mit Natronlauge (DECKER, B. 36, 1212, 2569; vgl. BERNTHSEN, HESS, B. 18, 38). Beim Eintragen von Chinolinjodmethylat bei 0° in mit Kaliumferricyanid versetzte Natronlauge (DECKER, B. 25, 443; J. pr. [2] 47, 31; vgl. O. FISCHER, B. 31, 612). Beim Erwärmen von 2-Jod-chinolin-jodmethylat (Bd. XX, S. 370) mit Natronlauge (R., A. 282, 377). — Farblose, aromatisch riechende, brennend schmeckende Nadeln (aus Ligroin) (DE., J. pr. [2] 47, 33). F: 74° (KN.), 72° (DE., J. pr. [2] 47, 32; KAU., A.), 71,5° (FR., M.), 71° (HARTLEY, DOBBIE, Soc. 75, 653). Kp₇₂₅: 324° (unter geringer Zersetzung) (DE., J. pr. [2] 47, 32). Mit Wasserdampf flüchtig (DE., E.). Sehr leicht löslich in Benzol (DE., E.), leicht in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwerer in Ligroin (FR., M.); löst sich in ca. 70 Tln. kaltem Wasser (DE., E.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HA., Do., Soc. 75, 646, 653. Reagiert neutral; die Salze reagieren stark sauer (DE., E.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Barytwasser entsteht Methylamin (FR., M.). Beim Behandeln einer verdünnten alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam erhält man N-Methyl-hydrocarbostyryl(?) [Öl; leicht löslich in Alkohol] und eine Verbindung (C₁₀H₁₀ON)_x (Blättchen; F: 275—276°; fast unlöslich in Alkohol und Äther) (FR., M.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol N-Methyl-tetrahydrochinolin (FR., M.). Addiert leicht Brom und Jod (FR., M.). Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 50—60° 1-Methyl-6-nitro-chinolon-(2); beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure erhält man Gemenge von Mono-, Di- und Trinitro-Derivaten (DE., J. pr. [2] 64, 95). Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid + Phosphorpentachlorid auf 130—140° 2-Chlor-chinolin (FR.). — C₁₀H₉ON + 2I. Nadeln (FR., M.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 112° (DE., J. pr. [2] 47, 35). Schwer löslich in Salzsäure; wird von Wasser hydrolysiert (FR., M.). — C₁₀H₉ON + HgCl₂. Pyramiden (aus Wasser) oder Nadeln. F: 189° (FR., M.), 190° (KN.). Schwer löslich (FR., M.). — 2C₁₀H₉ON + 2HCl + PtCl₄ + 2H₂O. Schwer löslich (FR., M.).

N-Methyl-α-chinolon-imid, N-Methyl-carbostyryl-imid C₁₀H₁₀N₂ = C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \dot{\text{C}}:\text{NH} \end{matrix}$ — Halogenwasserstoffsäure Salze C₁₀H₁₀N₂ + HHlg bzw.

2-Amino-chinolin-halogenmethylate Ac(CH₃)NC₆H₄·NH₂ (zur Konstitution vgl. TSCHITSCHBABIN, B. 54 [1921], 822; K. 53, 213). — B. Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von 2-Jod-chinolin-jodmethylat mit alkoh. Ammoniak (ROSER, A. 282, 380) oder beim Erhitzen von 2-Amino-chinolin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (CLAUS, SCHALLER, J. pr. [2] 56, 209). — Das Hydrochlorid liefert beim Behandeln mit Natronlauge und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid das Hydrojodid des N-Methyl-α-chinolon-methylimids (s. u.) (R., A. 282, 381, 383). Beim Kochen des Hydrochlorids mit Natronlauge entsteht N-Methyl-α-chinolon (R., A. 282, 381). Bei Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge auf das Hydrochlorid bildet sich N-Methyl-α-chinolon-benzimid (R., A. 282, 382; vgl. TSCH.). — C₁₀H₁₀N₂ + HCl + H₂O. Nadeln. F: 268° (R., A. 282, 380). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Schmeckt bitter. — C₁₀H₁₀N₂ + HI. Nadeln. F: 245° (CL., SCH.), 247° (R., A. 282, 380). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (R.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 163—165° (R., A. 282, 381). — 2C₁₀H₁₀N₂ + 2HCl + PtCl₄. Gelbe Nadeln. F: 268°. Schwer löslich in Wasser (R., A. 282, 381).

N-Methyl-α-chinolon-methylimid C₁₁H₁₂N₂ = C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \dot{\text{C}}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ — Halogenwasserstoffsäure Salze C₁₁H₁₂N₂ + HHlg bzw. 2-Methylamino-chinolin-halogenmethylate Ac(CH₃)NC₆H₄·NH·CH₃ (zur Konstitution vgl. TSCHITSCHBABIN, B. 54, 822; K. 53, 213). — B. Das Hydrojodid entsteht aus dem Hydrochlorid des N-Methyl-α-chinolon-imids beim Behandeln mit Natronlauge und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Methyljodid (ROSER, A. 282, 381, 383). — Beim Behandeln des Hydrojodids mit Natronlauge entsteht ein Öl, das bei Einw. von Methyljodid in Äther 2-Dimethylamino-chinolin-jodmethylat (Syst. No. 3396) liefert (R.). — C₁₁H₁₂N₂ + HI. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 160° (R.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — 2C₁₁H₁₂N₂ + 2HCl + PtCl₄ + 2H₂O. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (R.).

N-Methyl-α-chinolon-anil C₁₆H₁₄N₂ = C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \dot{\text{C}}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ — Halogenwasserstoffsäure Salze C₁₆H₁₄N₂ + HHlg bzw. 2-Anilino-chinolin-halogenmethylate Ac(CH₃)NC₆H₄·NH·C₆H₅ (zur Konstitution vgl. TSCHITSCHBABIN, B. 54, 822; K. 53, 213). — B. Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von 2-Jod-chinolin-jodmethylat mit Anilin (ROSER, A. 282, 378). — C₁₆H₁₄N₂ + HCl + 2H₂O. F: 99° (R.). Leicht löslich in

Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{16}H_{14}N_2 + HI$. Gelbe Krystalle. F: 118—119° (R.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser. — $2C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle (R.).

N-Methyl- α -chinolon-acetimid $C_{13}H_{13}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(CH_3) \cdot C:N \cdot CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ —

Hydrojodid $C_{13}H_{13}ON_2 + HI$ bezw. 2-Acetamino-chinolin-jodmethylat $I(CH_3)C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ (zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, B. 54, 822; JK. 53, 213). B. Aus dem Hydrojodid des N-Methyl- α -chinolon-imids beim Kochen mit Acetanhydrid (ROSER, A. 282, 381). Wurde nicht ganz rein erhalten. Nadeln (aus Alkohol). F: 213°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

N-Methyl- α -chinolon-benzimid $C_{17}H_{15}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(CH_3) \cdot C:N \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ (zur

Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, B. 54, 824; JK. 53, 215). B. Aus dem Hydrochlorid des N-Methyl- α -chinolon-imids beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ROSER, A. 282, 382). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134—135° (R.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Äther. — Hydrochlorid $C_{17}H_{15}ON_2 + HCl$ bezw. 2-Benzamino-chinolin-chlormethylat $Cl(CH_3)C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 198° (R.). — Sulfat $C_{17}H_{15}ON_2 + H_2SO_4$ bezw. 2-Benzamino-chinolin-sulfomethylat $HO \cdot S(CH_3)C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Krystalle. F: 230° (R.). — $2C_{17}H_{15}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes, krystallines Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (R.).

N-Methyl- α -chinolon-phenylhydrazon $C_{18}H_{15}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(CH_3) \cdot C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ —

Halogenwasserstoffsäure Salze $C_{18}H_{15}N_2 + HHg$ bezw. 2-[β -Phenylhydrazino]-chinolin-halogenmethylat $Hg(CH_3)NC_6H_4 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Das Hydrojodid entsteht aus 2-Jod-chinolin-jodmethylat (Bd. XX, S. 370) und Phenylhydrazin (ROSER, A. 282, 379). — $C_{18}H_{15}N_2 + HCl$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol. — $C_{18}H_{15}N_2 + HI$. Prismen. F: 230°. Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol.

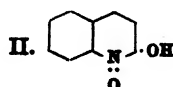
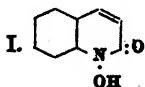
N-Äthyl- α -chinolon, N-Äthyl-carbostyryl $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{smallmatrix}$ B.

Entsteht neben 2-Äthoxy-chinolin beim Kochen von Carbostyryl mit Äthyljodid und Natrium-äthylat-Lösung (FRIEDLAENDER, WEINBERG, B. 18, 1530). Bei der Destillation des Silber-salzes der 1-Äthyl-chinolon-(2)-carbonsäure-(4) im Wasserstoff-Strom (KAUFMANN, ALBERTINI, B. 42, 3789). Beim Behandeln von Chinolinjodäthylat mit Kaliumferricyanid und Natron-lauge bei 0° (DROCKE, J. pr. [2] 47, 36). — Nadeln (aus Petroläther). F: 53—55° (Fb., W.). Kp: 316—318° (DE., J. pr. [2] 47, 36). Ist triboluminescent (DE., B. 33, 2277; TRAUTZ, Ph. Ch. 53, 59). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser (F., W.). — Wird von konz. Salzsäure bei 150° nicht verändert (Fb., W.). Löst sich in wäßr. Lösung durch Bromwasser in farblose Substitutionsprodukte überführen; beim Behandeln mit Brom und Eisessig scheidet sich ein unbeständiges Additionsprodukt (gelbrote Nadeln) aus (Fb., W.). Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 50—60° 1-Äthyl-6-nitro-chinolon-(2); beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure erhält man Gemische von Dinitro- und Trinitro-Derivaten (DE., J. pr. [2] 64, 96). — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Nadeln (Fb., W.).

N-Äthyl- α -chinolon-imid, N-Äthyl-carbostyryl-imid $C_{11}H_{11}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(C_2H_5) \cdot C:NH \end{smallmatrix}$ — Hydrojodid $C_{11}H_{11}N_2 + HI$ bezw. 2-Amino-chinolin-jod-äthylat $I(C_2H_5)NC_6H_4 \cdot NH_2$ (zur Konstitution vgl. TSCHITSCHIBABIN, B. 54, 822; JK. 53, 213). B. Aus 2-Jod-chinolin-jodäthylat bei Einw. von alkoh. Ammoniak (ROSER, A. 282, 381). Würfel. F: 232° (R.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

N-Isoamyl- α -chinolon, N-Isoamyl-carbostyryl $C_{14}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CO \end{smallmatrix}$ B. Bei der Einw. von Isoamyljodid auf die Natrium-Verbindung des Carbostyryls oder von Natriumisoamylat auf 2-Chlor-chinolin, neben 2-Iso-amyl-oxo-chinolin (BOGERT, Max, Am. Soc. 31, 508, 509). — Quecksilberchlorid-Doppel-salz. Nadeln. F: 89—90° (unkorr.). Leicht löslich in verd. Salzsäure.

1-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin, N-Oxy- α -chinolon, N-Oxy-carbostyryl bezw. **2-Oxy-chinolin-1-oxyd, Carbostyryl-N-oxyd** $C_8H_7O_2N$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. NIEHMENOWSKI,



B. 40, 4293; FRIEDLAENDER, B. 47 [1914], 3369. — *B.* Neben Carbostyril beim Erwärmen von 2-Nitro-zimtsäure-äthylester mit alkoh. Ammoniumsulfid im Rohr auf dem Wasserbad (FRIEDLAENDER, OSTERMAIER, *B. 14, 1916, 1918*). — Blättchen (aus Wasser). *F.*: 190,5°; sublimiert in Nadeln; fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heißem; starke einbasische Säure, zersetzt Carbonate (*F., O., B. 14, 1918*). — Färbt sich am Licht oberflächlich kräftig rot (*F., O., B. 14, 1918*). Wird von alkal. Kaliumpermanganat-Lösung zu 2-Nitrobenzoesäure oxydiert (*F., O., B. 14, 1920*). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure oder mit Zinn und Eisessig Carbostyril (*F., O., B. 14, 1919*). Verhalten gegen Phosphorpentachlorid (+ wenig Phosphoroxychlorid): *F., O., B. 15, 333*. — Beim Erwärmen der wäBr. Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure tritt intensive Rotfärbung auf (*F., O., B. 14, 1919*). — Die Alkalisalze werden aus der wäBr. Lösung durch überschüssiges Alkali als Blättchen gefällt; die Salze der schweren Metalle sind unlösliche Niederschläge (*F., O., B. 14, 1918*). — $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2)_2$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (*F., O., B. 14, 1918*).

N - Äthoxy - α - chinolon, N - Äthoxy - carbostyril $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} =$

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$. Zur Konstitution vgl. FRIEDLAENDER, *B. 47 [1914], 3369*. — *B.* Beim Erwärmen von N-Oxy-carbostyril mit Äthyljodid, Alkohol und konz. Kalilauge (FRIEDLAENDER, OSTERMAIER, *B. 14, 1919*). — Prismen (aus Äther und Ligroin). *F.*: 73°. Destilliert fast unzersetzt. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Starke Base. — Wird von Zinn und Eisessig glatt zu Carbostyril reduziert. — $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$. Äußerst zerfließliche Krystalle. — $2\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ (bei 100°). Krystalle.

N-Chlor- α -chinolon, N-Chlor-carbostyril $\text{C}_8\text{H}_6\text{ONCl} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NCl} \cdot \text{CO} \end{array}$. *B.* Man

läßt Chinolin zu siedender wäBriger Borsäure-Lösung zutropfen, verdünnt stark mit Wasser und gibt verd. Chlorkalk-Lösung hinzu (EINHORN, LAUCH, *A. 243, 343*). Man versetzt eine alkal. Carbostyril-Lösung mit Natriumhypochlorit (*EL., LAUCH, A. 243, 344*). — Nadeln. Rhombisch (LEHMANN, *A. 243, 352*); dimorph (*LE., Molekularphysik [Leipzig 1888], Bd. I, S. 209*; vgl. *Groth, Ch. Kr. 5, 741, 742*). *F.*: 112°. Leicht löslich in Alkalien und Säuren. Wird aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd gefällt. — Lagert sich beim Stehenlassen an der Luft oder im Exsiccator über Schwefelsäure, ebenso beim Schmelzen in Gegenwart von wenig Wasser oder beim Kochen mit Alkohol in 6-Chlor-carbostyril um (*EL., LAUCH*). Beim Kochen mit Essigester erhält man 6-Chlor-carbostyril, mitunter ein (nicht näher beschriebenes) α -Chlor-carbostyril vom Schmelzpunkt 206° (*EL., LAUCH*). Liefert äußerst leicht wieder Carbostyril, so beim Kochen mit Alkalien, bei der Einw. von Silberoxyd, Ammoniak, schwefeliger Säure, Natriummalonäureester, Anilin, Phenylhydrazin, Zinkdiäthyl oder Quecksilberdiäthyl (*EL., LAUCH*). Gibt mit Phosphorpentachlorid 2-Chlor-chinolin (*EL., LAUCH*).

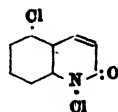
N-Amino- α -chinolon, N-Amino-carbostyril $\text{C}_8\text{H}_6\text{ON}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO} \end{array}$. *B.*

Neben 2-Hydrazino-zimtsäure beim Erwärmen des sauren Natriumsalzes der 2-[β -Sulfohydrazino]-zimtsäure (*Bd. XV, S. 634*) mit verd. Salzsäure (*E. FISCHER, KUZEL, A. 221, 278*). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 127°. Unzersetzt flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. — Reduziert weder Fehling'sche Lösung noch ammoniakalische Silbernitrat-Lösung. Gibt in schwach saurer Lösung mit Natriumnitrit Carbostyril.

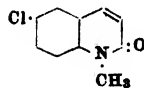
1-Methyl-4-chlor-chinolon - (3), 1-Methyl-4-chlor-carbostyril $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{ONCl} =$

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{OCl}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-carbostyril mit Methyljodid in wäBrig-methylalkoholischer Natronlauge (FRIEDLAENDER, MÜLLER, *B. 20, 2013*). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 117,5°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroin und Wasser. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung 1-Methyl-4-äthoxy-carbostyril (*Syst. No. 3239*).

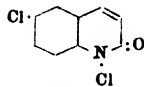
1.5-Dichlor-chinolon - (3), 1.5-Dichlor-carbostyril $\text{C}_8\text{H}_4\text{ONCl}_2$, s. nebenstehende Formel. So formuliert auf Grund einer Privat-Mitteilung von EINHORN. — *B.* Beim Behandeln einer wäBr. Lösung von 5-Chlor-chinolin mit Borsäure und Chlorkalk-Lösung (EINHORN, LAUCH, *A. 243, 357*). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 155°. — Geht beim Kochen mit Alkohol oder Natronlauge in 5-Chlor-carbostyril über.



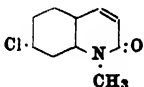
1-Methyl-6-chlor-chinolon-(2), 1-Methyl-6-chlor-carbostyryl $C_{10}H_9ONCl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Chlor-chinolin-jodmethylat mit alkal. Kaliumferrieyanid-Lösung (O. FISCHER, *B.* 65, 3682; vgl. DECKER, *J. pr.* [2] 45, 162). — Nadeln (aus Äther oder Ligroin). *F.*: 150° (O. F.).



1,6-Dichlor-chinolon-(2), 1,6-Dichlor-carbostyryl $C_9H_7ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. So formuliert auf Grund einer Privat-Mitteilung von EINHORN. — *B.* Man versetzt eine stark verdünnte wäßrige Borsäure-Lösung mit 6-Chlor-chinolin und dann mit verd. Chlorkalk-Lösung (EINHORN, LAUCH, *A.* 243, 354). Beim Versetzen einer alkal. Lösung von 6-Chlor-carbostyryl mit Natriumhypochlorit (E., L., *A.* 243, 356). — Krystallisiert aus heißem Wasser oder Essigester in Nadeln, die bei 145° schmelzen. Scheidet sich aus heißem Eisessig in Blättchen aus, die bei 115° schmelzen, deren Schmelzpunkt aber beim Liegen an der Luft steigt. Löst sich leicht in Natronlauge und wird daraus durch Kohlendioxyd gefällt. — Wandelt sich beim Kochen mit Alkohol oder Alkalien in 6-Chlor-carbostyryl um.



1-Methyl-7-chlor-chinolon-(2), 1-Methyl-7-chlor-carbostyryl $C_{10}H_9ONCl$, s. nebenstehende Formel. Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 139° bis 140° (O. FISCHER, *B.* 35, 3683).



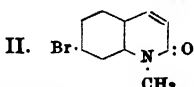
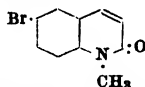
1-Methyl-3-brom-chinolon-(2), 1-Methyl-3-brom-carbostyryl $C_{10}H_9ONBr$ = $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}=\text{CBr} \\ \diagup \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{matrix}$. *B.* Beim Eingießen von 3-Brom-chinolin-jodmethylat-Lösung in alkal. Kaliumferrieyanid-Lösung (DECKER, *J. pr.* [2] 45, 162; vgl. LA COSTE, *B.* 15, 186). Beim Erhitzen von 3-Brom-carbostyryl-Natrium mit Methyljodid unter Zusatz von Benzol im Rohr auf 140° (D., *J. pr.* [2] 45, 165). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 149° (D.), 146–147° (LA C.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther (LA C.). Unlöslich in Alkalien (D.).

1-Äthyl-3-brom-chinolon-(2), 1-Äthyl-3-brom-carbostyryl $C_{11}H_{10}ONBr$ = $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}=\text{CBr} \\ \diagup \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von Kaliumferrieyanid und Natronlauge auf 3-Brom-chinolin-jodäthylat (DECKER, *J. pr.* [2] 45, 166). — Tafeln. *F.*: 116°.

1-Methyl-5-brom-chinolon-(2), 1-Methyl-5-brom-carbostyryl $C_{10}H_9ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von alkal. Kaliumferrieyanid-Lösung auf 5-Brom-chinolin-jodmethylat (DECKER, *J. pr.* [2] 45, 172). — Nadeln oder Würfel (aus Alkohol). *F.*: 146–147°.

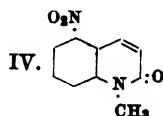


1-Methyl-6-brom-chinolon-(2), 1-Methyl-6-brom-carbostyryl $C_{10}H_9ONBr$, Formel I. *B.* I. Analog der vorangehenden Verbindung (DECKER, *J. pr.* [2] 45, 172). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 145°. — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid auf 160° 2,6-Dibrom-chinolin (O. FISCHER, *B.* 35, 3682).



1-Methyl-7-brom-chinolon-(2), 1-Methyl-7-brom-carbostyryl $C_{10}H_9ONBr$, Formel II. *B.* Analog 1-Methyl-5-brom-chinolon-(2) (DECKER, *J. pr.* [2] 45, 171). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 173°. — $2C_{10}H_9ONBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Wird von Wasser leicht zersetzt.

1-Methyl-6,8-dibrom-chinolon-(2), 1-Methyl-6,8-dibrom-carbostyryl $C_{10}H_7ONBr_2$, Formel III. *B.* Bei der Einw. von alkal. Kaliumferrieyanid-Lösung auf 6,8-Dibrom-chinolin-jodmethylat (DECKER, *B.* 38, 1153). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 125°. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentabromid auf 120–130° 2,6,8-Tribrom-chinolin.



1-Methyl-5-nitro-chinolon-(2), 1-Methyl-5-nitro-carbostyryl $C_{10}H_8O_3N_2$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-carbostyryl mit etwas weniger als 1 Mol Natriumhydroxyd, 1 Mol Methyljodid und Benzol im Rohr auf 200–250° (CLAUS, SETZER, *J. pr.* [2] 53, 397). Beim Behandeln von 5-Nitro-chinolin-jodmethylat mit alkal. Kaliumferrieyanid-Lösung (DECKER, *J. pr.* [2] 45, 174). Man behandelt den aus 5-Nitro-chinaldin-jodmethylat mit Ammoniak oder Natronlauge erhaltenen Niederschlag mit Kaliumferrieyanid und Natronlauge (DECKER, REMFRY, *B.* 38, 2776). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). *F.*: 165° (C.; S., D., R.), 167° (D.). Sublimiert unzersetzt (D.). Leicht löslich in Benzol und

Äther (D.). Löslich in siedender konzentrierter Salzsäure (C., S.). — Gibt bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid 1-Methyl-5-amino-chinolon-(2) (DECKER, ENGLER, B. 42, 1736).

1-Äthyl-5-nitro-chinolon-(2), 1-Äthyl-5-nitro-carbostyril $C_{11}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Bei der Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 5-Nitro-chinolin-jodäthylat (DECKER, J. pr. [2] 45, 176). Man nitrirt N-Äthyl-chinoliniumnitrat mit Salpeterschwefelsäure, macht das Reaktionsprodukt alkalisch und oxydiert mit Kaliumferricyanid (D., B. 33, 2276). — Krystalle (aus Methanol oder Äthylalkohol). F: 135°; leicht löslich in Alkohol, Benzol und heißem Wasser (D., J. pr. [2] 45, 176).

1-Methyl-6-nitro-chinolon-(2), 1-Methyl-6-nitro-carbostyril $O_2N \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \cdot \begin{array}{c} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erwärmen von N-Methyl- α -chinolon mit Salpetersäure (D: 1,4) auf 50—60° (D., J. pr. [2] 64, 95). Beim Erhitzen von 6-Nitro-carbostyril-Natrium mit Benzol und Methyljodid im Rohr auf 140° (D., J. pr. [2] 64, 89). Bei der Oxydation von 6-Nitro-chinolin-jodmethylat mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (D., J. pr. [2] 64, 87). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol), derbe Krystalle (aus Benzol). F: 222°. Sublimiert fast unzersetzt.

1-Äthyl-6-nitro-chinolon-(2), 1-Äthyl-6-nitro-carbostyril $C_{11}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Analog den bei der vorangehenden Verbindung beschriebenen Verfahren (D., J. pr. [2] 64, 87, 89, 96). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol), Spieße (aus Benzol). F: 182° (KAUFMANN, ALBERTINI, B. 42, 3789); F: 183°; sublimiert fast unzersetzt (D., J. pr. [2] 64, 87). — Nitrat [nach DECKER, J. pr. [2] 65, 302 =

$O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(C_2H_5) \cdot (O \cdot NO_2) \cdot C \cdot OH \end{array}$]. Hellgelbe Nadeln. F: 183°; verliert beim Behandeln mit Wasser oder beim Stehenlassen an der Luft die Salpetersäure (D., J. pr. [2] 65, 302).

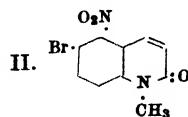
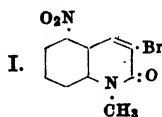
1-Methyl-7-nitro-chinolon-(2), 1-Methyl-7-nitro-carbostyril $C_{10}H_9O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 1-Methyl-7-nitro-chinoliniumjodid oder -chinoliniumsulfat (D., J. pr. [2] 64, 87). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198—199°; leicht löslich in Benzol (D., J. pr. [2] 64, 88). — Gibt bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid 1-Methyl-7-amino-chinolon-(2) (DECKER, ENGLER, B. 42, 1738).

1-Äthyl-7-nitro-chinolon-(2), 1-Äthyl-7-nitro-carbostyril $C_{11}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus 7-Nitro-chinolin-jodäthylat durch Oxydation mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (D., J. pr. [2] 64, 88). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168—169°.

1-Methyl-8-nitro-chinolon-(2), 1-Methyl-8-nitro-carbostyril $C_{10}H_9O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Man behandelt 8-Nitro-chinolin mit Dimethylsulfat und oxydiert das entstandene 1-Methyl-8-nitro-chinoliniumsulfat mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (DECKER, STAVROLOPOULOS, J. pr. [2] 66, 100; D., ENGLER, B. 42, 1738). Entsteht in geringer Menge neben viel 8-Nitro-2-methoxy-chinolin bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 8-Nitro-carbostyril (DECKER, B. 38, 1161). — Gelbe Nadeln. Schmilzt, aus Benzol umkrystallisiert, bei 133—134° (D., St.). aus Alkohol umkrystallisiert, bei 128° (D., E.). — Gibt bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid 1-Methyl-8-amino-chinolon-(2) (D., E.).

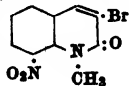
1-Äthyl-8-nitro-chinolon-(2), 1-Äthyl-8-nitro-carbostyril $C_{11}H_{10}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erhitzen von 8-Nitro-carbostyril-Natrium mit Äthyljodid unter Druck auf 150° (DECKER, STAVROLOPOULOS, J. pr. [2] 66, 101). Bei der Oxydation von 8-Nitro-chinolin-sulfoäthylat (Bd. XX, S. 373) mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (D., B. 38, 1150). — Gelbe Büschel (aus Methanol, Benzol und Petroläther). F: 96° (D.). Sehr leicht löslich in Benzol (D.).

1-Methyl-3-brom-5-nitro-chinolon-(2), 1-Methyl-3-brom-5-nitro-carbostyril $C_{10}H_8O_3N_2Br$, Formel I. B. Bei der Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 3-Brom-5-nitro-chinolin-jodmethylat bei ca. 50° (DECKER, J. pr. [2] 45, 181). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure + Alkohol). F: 232°. Sublimiert unzersetzt. Löslich in Essigsäure und Alkohol, sonst sehr schwer löslich.



1-Methyl-6-brom-5-nitro-chinolon-(2), 1-Methyl-6-brom-5-nitro-carbostyryl $C_{10}H_7O_2N_2Br$, Formel II (S. 309). *B.* Beim Behandeln von 6-Brom-5-nitro-chinolin-jodmethylat mit Ammoniak und Oxydation des Reaktionsprodukts mit alkal. Kaliumferriocyanid-Lösung (DECKER, *J. pr.* [2] 45, 192; *B.* 38, 1278). — Nadeln (aus Alkohol). Ist dimorph. *F.*: 203°.

1-Methyl-3-brom-8-nitro-chinolon-(2), 1-Methyl-3-brom-8-nitro-carbostyryl $C_{10}H_7O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (DECKER, *B.* 38, 1152). — Bläßgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 185—186°.

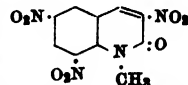


1-Äthyl-5.x-dinitro-chinolon-(2), 1-Äthyl-5.x-dinitro-carbostyryl $C_{11}H_9O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_4(:O)N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthyl-5-nitro-chinolon-(2) durch mäßige Einw. von rauchender Salpetersäure (*D.*, *J. pr.* [2] 65, 303). — Spieße (aus Alkohol). Bräunt sich bei 175°, sintert bei 192° und schmilzt unter Zersetzung bei 197°.

1-Äthyl-6.x-dinitro-chinolon-(2), 1-Äthyl-6.x-dinitro-carbostyryl $C_{11}H_9O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_4(:O)N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthyl-6-nitro-chinolon-(2) durch mäßige Einw. von konz. Salpetersäure (*D.*, *J. pr.* [2] 65, 302). — Hellgelbe Schuppen (aus Toluol). *F.*: 216°. Sublimiert fast unzersezt. Explodiert bei höherer Temperatur. Löslich in Säuren und neutralen Mitteln. 100 Tle. Toluol lösen bei 26° 0,42 Tle.

1-Methyl-8.x-dinitro-chinolon-(2), 1-Methyl-8.x-dinitro-carbostyryl $C_{10}H_7O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_4(:O)N \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-8-nitro-chinolon-(2) beim Nitrieren mit Schwefelsäure und der berechneten Menge Salpeter in der Kälte (DECKER, STAVROLOPOULOS, *J. pr.* [2] 68, 102). — Gelbliche Krystalle. *F.*: 208°. Löslich in Alkohol.

1-Methyl-3.6.8-trinitro-chinolon-(2), 1-Methyl-3.6.8-trinitro-carbostyryl $C_{10}H_5O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KAUFMANN, PETHEROU DE PETHERD, *B.* 50 [1917], 342. — *B.* Aus 1-Methyl-chinolon-(2), 1-Methyl-6-nitro-chinolon-(2) oder 1-Methyl-8-nitro-chinolon-(2) durch längeres Erwärmen mit möglichst konz. Salpetersäure auf dem Wasserbad (DECKER, *J. pr.* [2] 64, 96; *D.*, STAVROLOPOULOS, *J. pr.* [2] 68, 103). — Gelbe Nadeln (aus viel Benzol); beim Verdunsten des Lösungsmittels entstehen benzolhaltige, leicht verwitternde Krystalle (*D.*). *F.*: 214—215° (*D.*, *St.*). Sehr schwer löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von konz. Säuren; löslich in warmer Natronlauge mit roter Farbe (*D.*).



1-Methyl-5.x.x-trinitro-chinolon-(2), 1-Methyl-5.x.x-trinitro-carbostyryl $C_{10}H_5O_6N_6 = (O_2N)_3C_6H_3(:O)N \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-5-nitro-chinolon-(2) durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure (*D.*, *J. pr.* [2] 65, 300). — Krystallisiert aus Toluol entweder in toluolhaltigen, hellgelben Spießen, die zu kreideweißen Pseudokrystallen verwittern, oder in hochgelben Prismen ohne Krystalltoluol. *F.*: 221° (*Zers.*). Verpufft bisweilen bei höherer Temperatur. 100 Tle. Toluol lösen bei 29° 0,18 Tle. Leicht löslich nur in konz. Säuren.

1-Äthyl-5.x.x-trinitro-chinolon-(2), 1-Äthyl-5.x.x-trinitro-carbostyryl $C_{11}H_7O_6N_6 = (O_2N)_3C_6H_3(:O)N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthyl-5-nitro-chinolon-(2) durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure (*D.*, *J. pr.* [2] 65, 301). — Krystallisiert aus Toluol mit Krystalltoluol. *F.*: 222° (*Zers.*).

1-Äthyl-6.x.x-trinitro-chinolon-(2), 1-Äthyl-6.x.x-trinitro-carbostyryl $C_{11}H_7O_6N_6 = (O_2N)_3C_6H_3(:O)N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthyl-chinolon-(2) oder 1-Äthyl-6-nitro-chinolon-(2) durch energische Nitrierung in der Wärme (*D.*, *J. pr.* [2] 64, 97). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Toluol). *F.*: 224°. Schwer löslich in heißem Alkohol. Löslich in warmer Natronlauge mit roter Farbe.

1-Methyl-7.x.x-trinitro-chinolon-(2), 1-Methyl-7.x.x-trinitro-carbostyryl $C_{10}H_5O_6N_6 = (O_2N)_3C_6H_3(:O)N \cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-7-nitro-chinolon-(2) durch mehrstündiges Erwärmen mit Salpetersäure (*D.*: 1,5) auf dem Wasserbad (*D.*, *J. pr.* [2] 64, 98). — Orangegelbe Krystalle. *F.*: 249° (von 200° an langsame Zersetzung). Sehr schwer löslich in Benzol. Löslich in warmer Natronlauge mit roter Farbe.

1-Äthyl-7.x.x-trinitro-chinolon-(2), 1-Äthyl-7.x.x-trinitro-carbostyryl $C_{11}H_7O_6N_6 = (O_2N)_3C_6H_3(:O)N \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Äthyl-7-nitro-chinolon-(2) durch mehrstündiges Erwärmen mit Salpetersäure (*D.*: 1,5) auf dem Wasserbad (*D.*, *J. pr.* [2] 64, 99). — Tafeln (aus Salpetersäure), toluolhaltige, leicht verwitternde Nadeln (aus Toluol). *F.*: 237° (*Zers.*). Löslich in Natronlauge mit orangeroter Farbe.

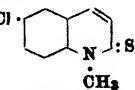
Thiochinolon-(2), Thio- α -chinolon (Thiocarbostyryl) $C_8H_7NS = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CH} \\ \text{NH:CS} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Mercapto-chinolin, S. 82.

N-Methyl-thio- α -chinolon, N-Methyl-thiocarbostyryl $C_{10}H_9NS = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CS} \end{smallmatrix}$

B. Beim Erhitzen gleicher Teile N-Methyl- α -chinolon und Phosphorpentasulfid auf 130° (GUTHRIE, *B.* 33, 3359). — Grünlichgelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 118°. Siedet oberhalb 370°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Methanol und Benzol; die verd. Lösungen sind gelb, die konzentrierten braungelb. Reagiert nicht mit Hydroxylamin.

S-Hydroxymethylat bzw. S-Hydroxyallylat des N-Methyl-thio- α -chinolons $CH_3 \cdot NC_6H_4 \cdot S(CH_2) \cdot OH$ bzw. $CH_3 \cdot NC_6H_4 \cdot S(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot OH$. Als solche können 2-Methylmercapto- bzw. 2-Allylmercapto-chinolin-hydroxymethylat (S. 82) aufgefaßt werden.

1-Methyl-6-chlor-thiochinolon-(2), 1-Methyl-6-chlor-thiocarbostyryl $C_{10}H_8NClS$, s. nebenstehende Formel. **B.** Beim Erhitzen von 1-Methyl-6-chlor-chinolon-(2) mit Phosphorpentasulfid auf 150° (O. FISCHER, *B.* 35, 3682). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser. Die Lösungen sind gelb. — Liefert beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Alkohol 1-Methyl-6-chlor-chinolon-(2).



S-Hydroxymethylat des 1-Methyl-6-chlor-thiochinolons-(2) $CH_3 \cdot NC_6H_4Cl \cdot S(CH_2) \cdot OH$. Als solches kann das 6-Chlor-2-methylmercapto-chinolin-hydroxymethylat (S. 82) aufgefaßt werden.

5. 1-Oxo-1.2-dihydro-isochinolin, Isochinolon-(1) (Isocarbostyryl)

$C_9H_7ON = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1-Oxy-isochinolin, S. 100.

2-Methyl-isochinolon-(1), N-Methyl-isocarbostyryl $C_{10}H_9ON = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$

B. Beim Kochen von Isocarbostyryl in Methanol mit Kaliumhydroxyd und Methyljodid (FERNAU, *M.* 14, 64). Beim Erhitzen von 2-Methyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(3) über ihren Schmelzpunkt (BAMBERGER, FREW, *B.* 27, 205). Bei der Behandlung von Isochinolin-jodmethylat mit alk. Kaliumferricyanid-Lösung (DECKER, *J. pr.* [2] 47, 37). — Bitter-schmeckende Tafeln (aus Petroläther). F: 38–40° (D.), 40° (B., Fr.). Kp_{760} : 314–315° (korr.) (B., Fr.); Kp : 318–320° (Zers.) (D.). Unlöslich in Wasser (Fr.), schwer löslich in heißem Ligroin und Benzol (B., Fr.), leicht löslich in Alkohol und Äther (Fr.). Unlöslich in Kalilauge (Fr.), löslich in konz. Säuren (Fr.; vgl. B., Fr.). — Entfärbt Kaliumpermanganat-Lösung (D.; B., Fr.). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entweicht kein Methyljodid (Fr.). Liefert mit Brom in Chloroform ein zersetzliches Dibromid (blaßgelbes Krystallpulver; F: 120°), das beim Kochen mit Wasser in 2-Methyl-3(oder 4)-brom-isocarbostyryl übergeht (B., Fr.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 131° (unscharf). Ziemlich leicht löslich in Wasser (Fr.). — $2C_{10}H_9ON + 2HCl + PtCl_2 + 2H_2O$ (über konz. Schwefelsäure). Gelbe Würfel; wird durch Wasser unter Bildung von freiem N-Methyl-isocarbostyryl zersetzt (D.).

2-Äthyl-isochinolon-(1), N-Äthyl-isocarbostyryl $C_{11}H_{11}ON = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$

B. Beim Erhitzen von 2-Äthyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(3) über ihren Schmelzpunkt (BAMBERGER, FREW, *B.* 27, 204). — Öl. Kp_{760} : 310–311° (korr.); Kp_{120} : 240° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 136°.

2-Phenyl-isochinolon-(1), N-Phenyl-isocarbostyryl $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$

B. Beim Erhitzen von 2-Phenyl-isochinolon-(1)-carbonsäure-(3) über ihren Schmelzpunkt (BAMBERGER, FREW, *B.* 27, 203). Durch Kochen von Isocumarin-carbonsäure-(4) (Bd. XVIII, S. 431) mit Anilin (DIECKMANN, MEISER, *B.* 41, 3268). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117,5°; sublimiert in Nadeln; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol (B., Fr.). Jodzahl: INGLE, *C.* 1904 II, 507.

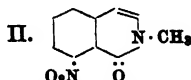
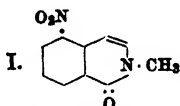
2-Chlor-isochinolon-(1), N-Chlor-isocarbostyryl $C_9H_6ONCl = C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}:\text{CH} \\ \text{CO} \cdot \text{NCl} \end{smallmatrix}$

B. Man läßt Isochinolin zu siedender wäßriger Borsäure-Lösung zutropfen, verdünnt stark mit Wasser und gibt verd. Chlorkalk-Lösung hinzu (FORTNER, *M.* 14, 163). — Nadeln (aus Benzol). F: 238°. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

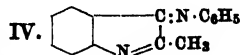
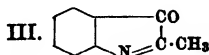
2-Methyl-3-chlor-isochinolon-(1), 2-Methyl-3-chlor-isocarbostyryl $C_{10}H_9ONCl = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:COCl} \\ \text{CO:N}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Aus 3-Chlor-1-oxy-isochinolin beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf 100° (GABRIEL, B. 19, 2361). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111—112°. Leicht löslich in Äther, Eisessig, Benzol, Chloroform und heißem Alkohol.

2-Methyl-3 (oder 4) - brom-isochinolon-(1), 2-Methyl-3 (oder 4) - brom-isocarbostyryl $C_{10}H_9ONBr = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH:CBr} \\ \text{CO:N}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$ oder $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CBr:CH} \\ \text{CO:N}\cdot\text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Man versetzt eine Lösung von N-Methyl-isocarbostyryl in Chloroform mit Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung und kocht den entstandenen Niederschlag mit Wasser (BAMBERGER, FREW, B. 27, 206). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°.

2-Methyl-5 (oder 8) - nitro-isochinolon-(1), 2-Methyl-5 (oder 8) - nitro-isocarbostyryl $C_{10}H_9O_2N_2$, Formel I oder II. B. Aus 2-Methyl-5(oder 8) - nitro-isochinoliniumjodid (Bd. XX, S. 386) und alkal. Kaliumferriocyanid-Lösung (DECKEB, J. pr. [2] 47, 41). — Gelbe Nadeln. Schmilzt unscharf bei ca. 120°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (D.).



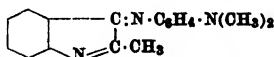
6. 3-Oxo-2-methyl-indolenin C_9H_7ON , Formel III.



3-Phenylimino-2-methyl-indolenin

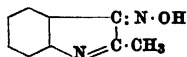
$C_{15}H_{11}N$, Formel IV. B. Entsteht aus äquimolekularen Mengen von Nitrosobenzol und α -Methyl-indol in siedendem Alkohol bei Gegenwart von etwas alkoh. Kalilauge (ANGELI, MORELLI, R. A. L. [5] 17 I, 702). — Gelbliche Krystalle. F: 183°. Löslich in Salzsäure mit roter Farbe.

3-[4-Dimethylamino-phenylimino]-2-methyl-indolenin $C_{17}H_{17}N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Entsteht aus α -Methyl-indol und p-Nitroso-dimethylanilin in siedendem Alkohol bei Gegenwart von etwas alkoh. Kalilauge (ANGELI, MORELLI, R. A. L. [5] 17 I, 702). — Rote Nadeln (aus Chloroform). F: 185°. Löslich in Salzsäure mit roter Farbe. Wird am Licht erst braun, dann schwarz.



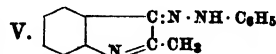
3-Oximino-2-methyl-indolenin (3-Nitroso-2-methyl-indol)

$C_9H_7ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Methyl-indol und Isoamylnitrit in Natriumäthylat-Lösung unter Kühlung (SPICA, ANGELICO, G. 29 II, 54). — Gelbgrüne, am Licht veränderliche Plättchen; F: 198° (Zers.); löslich in Essigsäure; zeigt saure und basische Eigenschaften (S., ANGELICO). — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung je nach den Bedingungen 3-Nitro-2-methyl-indol (ANGELI, ANGELICO, G. 30 II, 275) oder 3-Nitro-indol-carbonsäure-(2) (ANGELICO, VELARDI, G. 34 II, 65, 66). — $KC_8H_7ON_2$. Orange-gelbe Nadeln. Leicht zersetzlich (S., ANGELICO). — $C_9H_7ON_2 + HCl$. Olivgrüne, krystallinische Masse (S., ANGELICO).



3-Isonitro-2-methyl-indolenin $C_9H_7O_2N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{C}(:\text{NO}_2) \\ \text{N} \end{matrix} \text{C}\cdot\text{CH}_3$ ist desmotrop mit 3-Nitro-2-methyl-indol $C_6H_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{NO}_2) \\ \text{NH} \end{matrix} \text{C}\cdot\text{CH}_3$, Bd. XX, S. 314.

3-Phenylhydrazone-2-methyl-indolenin bzw. 3-Benzol-azo-2-methyl-indol, Benzol-

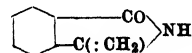


azo-methylketol $C_{15}H_{11}N_2$, Formel V bzw. VI. B. Aus Methylketol und Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (WAGNER, A. 242, 384). — Rote Krystalle (aus Ligroin), orange-gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 115—116° (W.), 115° (PLANCHER, SONNET, G. 32 II, 463). Destilliert teilweise unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in heißem Ligroin, fast unlöslich in Wasser (W.). Löst sich ziemlich leicht und ohne Zersetzung in konz. Salzsäure (W.). — Wird beim Erwärmen mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure in 3-Amino-2-methyl-indol und Anilin gespalten (W.). Reagiert nicht mit Phenylisocyanat (PL., S.).

3-Diazo-2-methyl-indolenin $C_9H_7N_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{N}_2) \\ \text{N} \end{matrix} \text{C}\cdot\text{CH}_3$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. bei 3-Amino-2-methyl-indol, Syst. No. 3395.

7. **3¹-Oxo-3-methyl-indol, 3-Formyl-indol, Indol-aldehyd-(3), β -Indol-aldehyd** bezw. **3-Oxymethylen-indolenin** C_8H_7ON , Formel I bezw. II. **B.** Beim Kochen von Indol mit Chloroform und alkoh. Kalilauge (ELLINGER, *B.* 39, 2520; E., FLAMAND, *H.* 55, 15). Beim Erwärmen von Tryptophan mit wäbr. Eisenchlorid-Lösung (HOPKINS, COLE, *C.* 1903 II, 1011; E., *B.* 39, 2518). — Tafeln (aus Wasser). F: 195° (H., C.; E.). Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol (H., C.). Leicht löslich in Alkalien (H., C.). — Wird von alkal. Kaliumpermanganat-Lösung zu Indol-carbonsäure-(3) oxydiert (E.). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure [Indolyl-(3)]-[indoleninylden-(3)]-methan(?) (Syst. No. 3490) (E., F., *H.* 62, 276, 281; vgl. W. KÖNIG, *J. pr.* [2] 84 [1911], 204, 218; *Z. Ang.* 38 [1925], 744; E., F., *H.* 78 [1912], 365; 91 [1914], 15; SCHOLTZ, *B.* 46 [1913], 2539; ODDO, SANNA, *G.* 54 [1924], 684). Liefert bei der Kondensation mit Hippursäure in Gegenwart von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid 2-Phenyl-4-[indolyl-(3)-methylen]-oxazolon-(5) $C_8H_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{NH} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \begin{array}{c} \text{OC} \\ \text{O} \end{array}$ (Syst. No. 4555) (E., F., *B.* 40, 3031; *H.* 55, 16).

8. **3-Oxo-1-methylen-isoindolin, 3-Methylen-phthalimidin** C_8H_7ON , s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-3-methylen-phthalimidin $C_{10}H_9ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_3$. **B.** Man dampft die 1 Mol Methylamin enthaltende wäbr. Lösung von Acetophenon-carbonsäure-(2) ein und destilliert dann (GABRIEL, GIEBE, *B.* 29, 2521). Aus 3-Methylen-phthalimidin-essigsäure-(2) bei der Destillation im Vakuum (GA., GIE., *B.* 29, 2520). Aus 2-Methyl-3-carboxymethylen-phthalimidin $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}) \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_3$ beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim kurzen Kochen mit Eisessig (GABRIEL, *B.* 19, 2454). — Nadeln (aus Ligroin). F: 52—55° (GA., GIE.). Flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in heißem Wasser (GA.). — Gibt beim Erwärmen mit Bromwasser (nicht näher beschriebenes) 2-Methyl-3-oxy-3-brommethyl-phthalimidin oder 2-Methyl-3-brom-3-oxymethyl-phthalimidin $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{Br}) \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_3$ oder $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CB}(\text{CH}_2 \cdot \text{OH}) \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_3$ (Tafeln, Säulen oder Nadeln; F: 125—127°) (GA.; GA., GIE.).

2-Äthyl-3-methylen-phthalimidin $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. **B.** Beim Behandeln von Phthalylessigsäure (Bd. XVIII, S. 431) mit Äthylamin-Lösung und Erhitzen des entstandenen Salzes $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}) \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (s. im Artikel 1-Äthyl-3-carboxymethylen-phthalimidin, Syst. No. 3366) über den Schmelzpunkt (MERTENS, *B.* 19, 2369). — Öl mit einem an frische Mohrrüben erinnernden Geruch. Flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin.

2-Phenyl-3-methylen-phthalimidin $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. **B.** Man erhitzt Acetophenon-carbonsäure-(2)-anilid (Bd. XII, S. 523) längere Zeit auf 230° (MERTENS, *B.* 19, 2372). — Gelbliche Säulen (aus Alkohol). F: 100°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

2-Benzyl-3-methylen-phthalimidin $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. **B.** Man erhitzt Benzylamin mit Acetophenon-carbonsäure-(2) auf 140° oder mit Acetophenon-carbonsäure-(2)-äthylester auf 160° (GABRIEL, *B.* 29, 2521 Anm.). — Prismen (aus Essigester). F: 122°.

3-Methylen-phthalimidin-essigsäure-(2) $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C}(\text{CH}_3) \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$. **B.** Beim Erhitzen von Acetophenon-carbonsäure-(2) mit Glycin auf 160° (GABRIEL, GIEBE, *B.* 29, 2519). — Säulen (aus Eisessig oder Alkohol). F: 199—200° (Zers.). Mäßig löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Chloroform, Ligroin und siedendem Wasser. Löslich in Alkalilauge und Ammoniak. — Gibt bei der Destillation im Vakuum 2-Methyl-3-methylen-phthalimidin. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in verdünnter natronalkalischer Lösung 3-Methyl-phthalimidin-essigsäure-(2). — $\text{AgC}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Nadeln.

Methylester $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_5 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ C(CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 3-Methylen-phthalimidin-essigsäure-(2) mit absol. Methanol und etwas konz. Salzsäure einige Stunden im Rohr auf 100° (GABRIEL, GIEBE, *B.* 29, 2522). Bei kurzem Erhitzen von Acetophenon-carbonsäure-(2) und Glycinmethylester auf 150° (GA., GIE., *B.* 29, 2522). — Nadeln. F: 105–106°. Schwer löslich in Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform, Alkohol und Methanol.

3. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_9ON$.

1. **5-Oxo-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolin(?)**, **2-Phenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5)(?)**
 $C_{10}H_9ON = \begin{smallmatrix} H_2C-CH \\ | \\ OC-NH-C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ (?). *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von β -Benzoyl-propionsäure-Äthylester mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (KUGEL, *A.* 299, 63). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 233°. Löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Petroläther. Löslich in konz. Schwefelsäure.

2. **4-Oxo-2-methyl-1,4-dihydro-chinolin**, **2-Methyl-chinolon-(4)**, **Chinaldon (2-Methyl-kynurin)** $C_{10}H_9ON = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \cdot CH \\ NH \cdot C \cdot CH_3 \end{smallmatrix} \right\rangle$ ist desmotrop mit 4-Oxy-2-methyl-chinolin, S. 104.

Eine andere, früher als 4-Oxo-2-methyl-1,4-dihydro-chinolin angesehene Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von MEISENHEIMER, STOTZ (*B.* 58 [1925], 2334) und HEILER, DIETRICH, REICHARDT (*J. pr.* [2] 118 [1928], 138, 143) als Chinaldin-N-oxyl (Bd. XX, S. 390) erkannt.

1,2-Dimethyl-chinolon-(4), N-Methyl-chinaldon $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO-CH \\ N(CH_3) \cdot C \cdot CH_3 \end{smallmatrix} \right\rangle$.
B. Durch kurzes Erhitzen von 4-Methoxy-2-methyl-chinolin im Rohr auf 315–320° (CONRAD, LIMPACH, *B.* 20, 956; C., ECKHARDT, *B.* 22, 76). Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen des trocknen Natriumsalzes des 4-Oxy-2-methyl-chinolins mit Methyljodid in Benzol im Rohr auf 140° (C., E., *B.* 22, 73); die freie Base erhält man durch Behandeln des Hydrojodids mit feuchtem Silberoxyd (C., L., *B.* 20, 957) oder durch Zersetzen des Hydrochlorids mit Natriumdicarbonat (C., E., *B.* 22, 76). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Benzol). F: 175° (C., E.), 176° (KNORR, *B.* 30, 926). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Benzol (C., L.; C., E.). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° 4-Methoxy-chinaldin-jodmethylat (KNORR, *B.* 30, 925). Gibt mit Benzoylchlorid in trockenem thiophenfreiem Benzol 4-Benzoyloxy-chinaldin-chlormethylat (K., RABE, *B.* 30, 927). — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rotgelbe Färbung (C., L.). — $C_{11}H_{11}ON + HCl + H_2O$. Prismen. Schmilzt wasserfrei bei 217° (C., E.). — $C_{11}H_{11}ON + HI + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 201° (C., E.). — Quecksilberchlorid-Verbindung. Nadeln. F: 187° (C., L.). — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 240° (ZERS.) (C., L.; C., E.). Leicht löslich in heißem Wasser (C., E.). — Pikrat $C_{11}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Zersetzt sich bei 233° (K.).

3. **2-Oxo-4-methyl-1,2-dihydro-chinolin**, **4-Methyl-chinolon-(2)**, **Lepidon (4-Methyl-carbostyril)** $C_{10}H_9ON = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C(CH_3):CH \\ NH-CO \end{smallmatrix} \right\rangle$ ist desmotrop mit 2-Oxy-4-methyl-chinolin, S. 107.

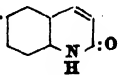
1,4-Dimethyl-chinolon-(2), N-Methyl-lepidon $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C(CH_3):CH \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix} \right\rangle$.
B. Aus Methylanilin und Acetessigester durch Erhitzen im Rohr auf 150° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure (KNORR, *A.* 226, 106; Höchster Farbw., D. R. P. 32281; *Fröll.* 1, 199). Beim Kochen von 2-Oxy-4-methyl-chinolin mit 1 Mol Natrium-methylat und überschüssigem Methyljodid in Methanol (K., *A.* 226, 105). Durch Erhitzen von 2-Methoxy-4-methyl-chinolin im Rohr auf 280–290° (K., *A.* 226, 107). Durch Einw. von Methyljodid auf 2-Methoxy- oder 2-Äthoxy-4-methyl-chinolin am besten bei 100° (K., *B.* 30, 931). — Krystalle (aus Äther). F: 130–132°; Kp_{250} : ca. 290°; sublimierbar; leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Äther; unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren (K., *A.* 226, 107). — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in kalter alkoholischer Lösung Hydromethyllepidon (S. 315) (K.; K., KLORTZ, *B.* 19, 3301). Wird durch Natrium in siedender alkoholischer Lösung zu N-Methyl-tetrahydrolepidin

(Bd. XX, S. 287) reduziert (K., KL.). N-Methyl-lepidon liefert bei der Einw. von Bromwasser 1-Methyl-3-brom-lepidon; bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht ein rotgelbes Brom-Additionsprodukt, das beim Behandeln mit warmem Wasser in 1-Methyl-3-brom-lepidon übergeht (K.). Bleibt beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure auf 180–200° unverändert (K.). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf ca. 150° Lepidonviolett (s. u.) (RIESSERT, B. 25, 122). — $2C_{11}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Krystalle (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 214–215° (K.).

Hydromethyllepidon $C_{23}H_{31}O_2N_3$. B. Beim Behandeln einer kalten, alkoholischen Lösung von N-Methyl-lepidon mit Natriumamalgam (KNORR, A. 236, 109; KNORR, KLOTZ, B. 19, 3301). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 258° (KN.), 268° (KN., KL.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Alkalien. Löslich in Eisessig und in starker Salzsäure.


Verbindung $C_{23}H_{31}O_2N_3$, Base des Lepidonvioletts. B. Lepidonviolett entsteht aus N-Methyl-lepidon beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf ca. 150° (RIESSERT, B. 25, 122). — Schwarzbraun, amorph. Unlöslich in Wasser. — Lepidonviolett $C_{23}H_{31}O_2N_3 + 2HCl$. Violett, metallglänzend. — $C_{23}H_{31}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$.

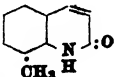
3-Brom-1,4-dimethyl-chinolon-(2), 1-Methyl-3-brom-lepidon $C_{11}H_{11}ONBr = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup (CH_3) : CBr \\ \diagdown N(CH_3) : CO \end{smallmatrix}$. B. Aus N-Methyl-lepidon durch Behandeln mit Bromwasser (KNORR, A. 236, 110). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Unlöslich in Wasser und Natronlauge, leicht löslich in verd. Säuren. — Chloroplatinat. Nadeln.

4. 2-Oxo-6-methyl-1,2-dihydro-chinolin, 6-Methyl-chinolon-(2) (6-Methyl-carbostyryl) $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-6-methyl-chinolin, S. 110. 

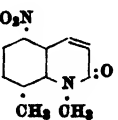
1,6-Dimethyl-chinolon-(2), 1,6-Dimethyl-carbostyryl $C_{11}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup CH=CH \\ \diagdown N(CH_3) : CO \end{smallmatrix}$. B. Durch Oxydation von 1,6-Dimethyl-chinoliniumjodid mit Kaliumferriocyanid in Natronlauge (O. FISCHER, B. 32, 1304). — Tafeln (aus Benzol). F: 90°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf 130–140° 2-Chlor-6-methyl-chinolin. Hydrochlorid. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). — Pikrat. Gelbe Nadeln.

1-Chlor-6-methyl-chinolon-(2), 1-Chlor-6-methyl-carbostyryl $C_{10}H_9ONCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH=CH \\ \diagdown NCl : CO \end{smallmatrix}$. B. Aus 6-Methyl-chinolin durch Behandeln mit Borsäure und Chlorkalk in wäBr. Lösung (EINHORN, LAUCH, A. 243, 358). — Nadeln (aus Essigester). F: 120,5° (Zers.). — Wandelt sich beim Kochen mit Alkohol in Bz.-Chlor-2-oxy-6-methyl-chinolin (S. 110) um. Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 6-Methyl-carbostyryl.

5-Nitro-1,6-dimethyl-chinolon-(2), 5-Nitro-1,6-dimethyl-carbostyryl $C_{11}H_{10}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Oxydation von 5-Nitro-6-methyl-chinolin-jodmethylat mit Kaliumferriocyanid und Natronlauge (DECKER, J. pr. [2] 45, 177). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Salzsäure. — $2C_{11}H_{10}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Prismen. 

5. 2-Oxo-8-methyl-1,2-dihydro-chinolin, 8-Methyl-chinolon-(2) (8-Methyl-carbostyryl) $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-8-methyl-chinolin, S. 112. 

1,8-Dimethyl-chinolon-(2), 1,8-Dimethyl-carbostyryl $C_{11}H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \diagup CH=CH \\ \diagdown N(CH_3) : CO \end{smallmatrix}$. B. Durch Oxydation von 1,8-Dimethyl-chinoliniumjodid mit Kaliumferriocyanid und Natronlauge (O. FISCHER, B. 35, 3678). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 85°. Fast unzerstört sublimierbar und destillierbar. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 140–150° 2-Chlor-8-methyl-chinolin.

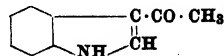
5-Nitro-1,8-dimethyl-chinolon-(2), 5-Nitro-1,8-dimethyl-carbostyryl $C_{11}H_{10}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 5-Nitro-8-methyl-chinolin mit Dimethylsulfat auf 140° und Oxydieren des Reaktionsprodukts mit Kaliumferriocyanid und Natronlauge (DECKER, B. 33, 1153). Durch Behandeln von 1,8-Dimethyl-chinoliniumnitrat mit Salpeterschwefelsäure und Oxydieren des Reaktionsprodukts mit Kaliumferriocyanid in alkal. Lösung (D., B. 33, 1279). — Gelbe Nadeln. F: 139°. 

6. **1-Oxo-3-methyl-1,2-dihydro-isochinolin, 3-Methyl-isochinolinon-(1) (3-Methyl-isocarbostyryl)** $C_{10}H_9ON = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Oxy-3-methyl-isochinolin, S. 113.

2,3-Dimethyl-isochinolinon-(1), 2,3-Dimethyl-isocarbostyryl $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Aus 2,3-Dimethyl-4-cyan-isocarbostyryl durch Kochen mit Schwefelsäure (GABRIEL, NEUMANN, B. 25, 3568). — Tafeln und Säulen (aus Wasser). F: 103°. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 230° in 3-Methyl-isocumarin und Methylamin gespalten.

3-Methyl-isochinolinon-(1)-essigsäure-(2), 3-Methyl-isocarbostyryl-essigsäure-(2) $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH} : \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$. B. Durch Erhitzen von Methylbenzylketon-o-carbonsäure mit Glykokoll auf 160° (GOTTLIEB, B. 32, 966). — Prismen (aus Eisessig). F: 220° (Zers.).

7. **3¹-Oxo-3-dihyl-indol, 3-Acetyl-indol, Methyl-[indolyl-(3)]-keton** $C_{10}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Neben viel 1,3-Diacetyl-indol beim Erhitzen von Indol mit Acetanhydrid im Rohr auf 180—200° (CIAMICIAN, ZATTI, G. 20, 87; B. 22, 1977; vgl. BAERER, B. 12, 1314; ZATTI, FERRATINI, G. 20, 561; B. 23, 1360). Aus 1,3-Diacetyl-indol beim Kochen mit Wasser oder Soda-Lösung (C., Z.; Z., F.). Neben 1,3-Diacetyl-indol beim Erhitzen von Indol-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° und nachfolgenden Behandeln mit siedendem Wasser (Z., G. 18, 406; 19, 107; B. 22, 662; vgl. Z., F.). — Nadeln (aus Benzol). F: 190—191° (korr.) (C., Z.). Sublimiert in Blättchen. Unlöslich in kaltem Wasser und Benzol (C., Z.). — Wird von siedender Kalilauge nicht angegriffen (Z.). Beim Schmelzen mit Ätzkali entsteht Indol-carbonsäure-(3) (Z.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure wird Indol abgespalten (Z.). Beim Kochen mit Benzaldehyd und Kalilauge erhält man 3-Cinnamoyl-indol (Z., F.). — Pikrat. Sintert bei 163° und schmilzt bei 183° (Z.).



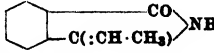
Oxim $C_{10}H_9ON_2 = \text{HNC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{OH}$. Nadeln (aus Wasser). F: 144—147° (ZATTI, G. 18, 406; B. 22, 663).

1,3-Diacetyl-indol $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{matrix} \text{CH}$. B. Beim Erhitzen von Indol mit Acetanhydrid im Rohr auf 180—200°, neben N-Acetyl-indol (CIAMICIAN, ZATTI, G. 20, 88; B. 22, 1977; vgl. BAERER, B. 12, 1314; ZATTI, FERRATINI, G. 20, 561; B. 23, 1359). Beim Erhitzen von Indol-carbonsäure-(2) mit Acetanhydrid im Rohr auf 220° (Z., G. 19, 108; B. 22, 664). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 150—151°. Sublimiert in Nadelchen. Schwer löslich in Wasser, leicht in siedendem Benzol. — Liefert beim Kochen mit Wasser oder Soda-Lösung 3-Acetyl-indol (Z.; Z., F.).

8. **3¹-Oxo-2,3-dimethyl-indol, 2-Methyl-3-formyl-indol, 2-Methyl-indol-aldehyd-(3)** bzw. **3¹-Oxy-2-methyl-3-methylen-indolenin, 2-Methyl-3-[oxymethylen]-indolenin** $C_{10}H_9ON$, Formel I bzw. II. B. Aus 2-Methyl-indol durch I. II. Einw. von Chloroform und alkoh. Natriumäthylat-Lösung (PLANCHER, PONTI, R. A. L. [5] 16 I, 131); in besserer Ausbeute bei tropfenweiser Zugabe von wäbrg-alkoholischer Kalilauge zu einem Gemisch von 2-Methyl-indol und überschüssigem Chloroform in Alkohol in der Siedehitze (PL., Po., R. A. L. [5] 16 I, 134). Das Natriumsalz entsteht durch Einw. von Isoamylformiat und Natriumäthylat auf 2-Methyl-indol in absol. Äther (ANGELI, MARCHETTI, R. A. L. [5] 16 I, 382; II, 792). — Farblose Nadeln (aus Essigester), die allmählich in würfelförmige Krystalle bzw. Prismen übergehen. F: 198° (PL., Po.; A., M.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol (PL., Po.). Unlöslich in kalten verdünnten Säuren, löslich in konz. Kalilauge (PL., Po.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkal. Lösung bei 60° N-Acetyl-anthraxisäure (PL., Po.). Reduziert FEHLINGSche Lösung auch bei längerem Kochen nicht (PL., Po.). Gibt nicht die Aldehyd-Reaktion von ANGELI-RIMINI, kondensiert sich aber mit β -Naphthylamin und Brenztraubensäure (PL., Po.; A., M.). — Gibt mit siedender verdünnter Schwefelsäure zuerst eine gelbe, dann eine rote Färbung. — Pikrat. Orangegelb. F: 181° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

4-Nitro-phenylhydrason $C_{14}H_9O_3N_4 = \text{HNC}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) : \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. Rote, metallglänzende Krystalle. Schmilzt bei raschem Erhitzen im vorgewärmten Bad ziemlich scharf bei 273° (PLANCHER, PONTI, R. A. L. [5] 16 I, 132; vgl. a. ANGELI, MARCHETTI, R. A. L. [5] 16 II, 792).

Semicarbazon $C_{11}H_{11}ON_4 = HNC_6H_4(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 2-Methylindol-aldehyd-(3) und Semicarbazid-hydrochlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kaliumacetat bei 40° (PLANCHER, PONTI, *R. A. L.* [5] 16 I, 132). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 224° (Zers.).

9. **3-Oxo-1-äthyliden-isoindolin, 3-Äthyliden-phthalimidin** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthalimid durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid (BEIS, *C. r.* 138, 988; 139, 62). —  — Krystalle. F: 210°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bildet eine Silberverbindung.

3-Äthyliden-phthalimidin-essigsäure-(2) $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \\ CH_2 \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von Propiophenon-carbonsäure-(2) mit Glykokoll auf 165—175° (GOTTLIEB, *B.* 32, 959). — Säulen (aus 50%igem Alkohol oder Eisessig). F: 205—207°. Löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform. Löslich in Natronlauge und Ammoniak. — $AgC_{11}H_{10}O_3N$. Krystallinischer Niederschlag.

4. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$.

1. **5-Oxo-4-methyl-2-phenyl- Δ^1 -pyrrolin, 4-Methyl-2-phenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5)** $C_{11}H_{11}ON = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot HC \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$


4-Methyl-1,2-diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{17}H_{15}ON = \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot HC \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. *B.* Aus α -Phenacyl-propionsäure (Bd. X, S. 711) und Phenylisocyanat bei 180—200° (KLOBB, *Bl.* [3] 19, 395). — Prismen (aus Alkohol); krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol. Monoklin prismatisch (Kl.; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 534). F: 128—130°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Sublimiert ohne Zersetzung. — Wird durch rauchende Salzsäure bei 100° in Anilin und α -Phenacyl-propionsäure gespalten.

2. **1-Oxo-3-äthyl-1,2-dihydro-isochinolin, 3-Äthyl-isochinolon-(1) (3-Äthyl-isocarbestyryl)** $C_{11}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:C \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \cdot NH \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1-Oxy-3-äthyl-isochinolin, S. 117.

2-Methyl-3-äthyl-isochinolon-(1), 2-Methyl-3-äthyl-isocarbestyryl $C_{12}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:C \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \cdot N \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-3-äthyl-4-cyan-isocarbestyryl mit Schwefelsäure auf 155° (DAMEBOW, *B.* 27, 2235). — Nadeln (aus Wasser). F: 113—113,5°. Löslich in heißem Wasser und Benzol, leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Eisessig.

3. **3¹-Oxo-2-methyl-3-äthyl-indol, 2-Methyl-3-acetyl-indol** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 2-Methyl-indol mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat (JACKSON, *B.* 14, 880; E. FISCHER, *A.* 242, 379; vgl. a. MAGNANINI, *G.* 18, 95; *B.* 21, 1936). Durch Einw. von Acetylchlorid auf 2-Methyl-indol (M., *G.* 18, 97; *B.* 21, 1937). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 195—196°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und in heißem Benzol (J.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei 40° N-Acetyl-anthraxisäure (M.). Gibt beim Verschmelzen mit Ätzkali Indol-carbonsäure-(2) (M.). Wird durch Kochen mit Natronlauge nicht verändert, mit konz. Salzsäure verseift (J.). Gibt mit Brom in äther. Lösung einen ziegelroten Niederschlag (J.).

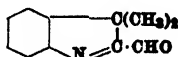
Phenylhydrazon $C_{17}H_{17}N_3 = HNC_6H_4(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Methyl-3-acetyl-indol mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat in verd. Alkohol (E. FISCHER, *A.* 242, 380). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 134—138°. Leicht löslich in verd. Säuren.

4. **2¹-Oxo-3-methyl-2-äthyl-indol, 3-Methyl-2-acetyl-indol, 2-Acetyl-skatol** $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus  Skatol und Acetylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid (MAGNANINI, *G.* 18, 100; *B.* 21, 1938). In geringer Menge beim Erhitzen von Skatol mit Acetanhydrid im Rohr auf 200° (M.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—148°. Fast unlöslich in kaltem

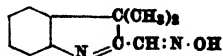
Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther. Ziemlich flüchtig mit Wasserdampf. — Wird durch siedende Kalilauge nicht verändert, durch Kochen mit konz. Salzsäure unter Bildung von Skatol gespalten. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine purpurrote Lösung. — Pikrat. Orangegelbe Nadeln. F: 156–157°.

Oxim $C_{11}H_{11}ON_2 = HNC_6H_4(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. B. Durch Kochen von 2-Acetyl-skatol mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in Alkohol (MAGNANINI, G. 18, 101; B. 21, 1939). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119°. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 2-Acetyl-skatol.

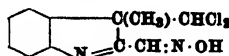
5. 2¹-Oxo-2.3.3-trimethyl-indolenin, 3.3-Dimethyl-2-formyl-indolenin, 3.3-Dimethyl-indolenin-aldehyd-(2) $C_{11}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.



3.3-Dimethyl-2-oximinomethyl-indolenin, 3.3-Dimethyl-indolenin-aldoxim-(2) $C_{11}H_{11}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von 2.3.3-Trimethyl-indolenin mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung (PLANCHER, BETTINELLI, G. 29 I, 113). — Nadeln (aus Benzol + Petrol-Äther). F: 156°. Löslich in Alkaliläugen. — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf ca. 150° 3.3-Dimethyl-indolenin-carbonsäure-(2)-nitril.

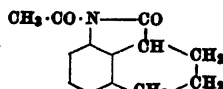
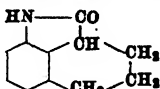


3¹3¹-Dichlor-3.3-dimethyl-indolenin-aldoxim-(2), 3-Methyl-3-dichlormethyl-indolenin-aldoxim-(2) $C_{11}H_9ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.3-Dimethyl-3-dichlormethyl-indolenin durch Einw. von Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung (PLANCHER, CARRASCO, R. A. L. [5] 14 I, 163). — Krystalle (aus Benzol). F: 203°.



6. Lactam der 8-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1), Tetrahydronaphtholactam, Tetrahydronaphthostyryl $C_{11}H_{11}ON$, Formel I.

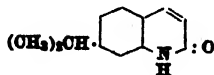
Lactam der 8-Acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1), N-Acetyl-tetrahydronaphthostyryl $C_{13}H_{13}O_2N$, Formel II. B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 8-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) mit Acetanhydrid (SCHROETER, RÖSSLER, B. 35, 4224). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 103–104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Petroläther. Löst sich in wäßr. Alkali beim Kochen.



5. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}ON$.

1. 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.4.5.6 (oder 3.4.5.6) - tetrahydro-pyridin, 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl- Δ^1 (oder Δ^1) - piperidin $C_{11}H_{11}ON = H_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(=O) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C(=O) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ oder $OC-NH-C \cdot CH_3$ oder $OC-N=C \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. GOHDES, J. pr. [2] 123 [1929], 169. — B. Bei längerem Erhitzen von β -Phenyl- γ -acetyl-buttersäure-amid auf 100° (VORLÄNDER, KNÖTZSCH, A. 294, 326). Beim Erhitzen von β -Phenyl- γ -acetyl-buttersäure-äthylester mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150–160° (V., K., A. 294, 327). Aus 6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) beim Erhitzen auf 190° (KNOVENAGEL, BRUNSWIG, B. 35, 2177; vgl. dazu G., J. pr. [2] 123, 172, 177, 180). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 137° (V., K.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester und heißem Benzol, löslich in Äther (V., K.). Unlöslich in Alkalilauge und verd. Säuren (V., K.). — Wird beim Kochen mit Alkalilauge unter Ammoniak-Abspaltung zersetzt (V., K.). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure eine Verbindung $C_{11}H_{11}O_2N_2$ (?) [Nadeln; schmilzt bei ca. 288° unter Zersetzung; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Natronlauge] (V., K.).

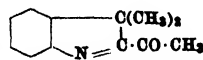
2. 2-Oxo-7-isopropyl-1,2-dihydro-chinolin, 7-Isopropyl-chinolin-(2) (7-Isopropyl-carbostyryl) $C_{13}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-7-isopropyl-chinolin, S. 119.



3. 1-Oxo-3-isopropyl-1,2-dihydro-isochinolin, 3-Isopropyl-isochinolin-(1) (3-Isopropyl-isocarbostryl) $C_{13}H_{15}ON = C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH$ ist desmotrop mit 1-Oxy-3-isopropyl-isochinolin, S. 121.

2-Methyl-3-isopropyl-isochinolon-(1), 2-Methyl-3-isopropyl-isocarbostryl
 $C_{13}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Bei gelindem Erhitzen von 2-Methyl-3-isopropyl-4-cyan-isocarbostryl mit Schwefelsäure (LEHMKEUHL, B. 30, 892). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—186°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

4. 2¹-Oxo-3,3-dimethyl-2-äthyl-indolenin, 3,3-Dimethyl-2-acetyl-indolenin $C_{13}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 3,3-Dimethyl-2-cyan-indolenin in Äther (PLANCHER, GIUMELLI, R. A. L. [5] 18 II, 395). — Nadeln (aus Petroläther). F: 130°. Sehr leicht flüchtig.

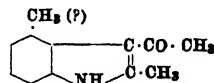


Oxim $C_{13}H_{15}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N} \equiv \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$. B. Aus 3,3-Dimethyl-2-äthyl-indolenin durch Behandeln mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung (PLANCHER, R. A. L. [5] 9 I, 118; PL., BONAVIA, G. 32 II, 428). Aus 3,3-Dimethyl-2-acetyl-indolenin und Hydroxylamin-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumcarbonat in wäßrig-alkoholischer Lösung (PL., GIUMELLI, R. A. L. [5] 18 II, 395). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). Monoklin prismatisch (BOERIS, G. 32 II, 429; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 552). F: 175—176° (PL., B.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Petroläther (PL., B.). Leicht löslich in Alkalilaugen mit gelber Farbe (PL., B.). — Gibt ein bei 77—78° schmelzendes Benzylderivat (Nadeln; sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther) (PL., B.).

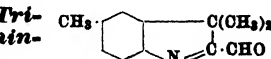
Oximacetat $C_{14}H_{17}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N} \equiv \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Durch Behandeln des Oxims (s. o.) mit Acetanhydrid (PLANCHER, BONAVIA, G. 32 II, 431). — Prismen (aus Petroläther). Rhombisch (BOERIS, G. 32 II, 432; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 552). F: 149°. Löslich in Benzol und Alkohol. Unlöslich in Alkalien.

Semicarbazon $C_{13}H_{15}ON_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N} \equiv \text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$. B. Aus 3,3-Dimethyl-2-acetyl-indolenin und Semicarbazid-hydrochlorid bei Gegenwart von Kaliumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 40° (PLANCHER, GIUMELLI, R. A. L. [5] 18 II, 396). — Schuppen (aus Alkohol). F: 242°.

5. 2,4(?) - Dimethyl-3-acetyl-indol $C_{13}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 2,4(?) - Dimethyl-indol (Bd. XX, S. 320) mit Acetanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf 190° (DENNSTEDT, B. 24, 2562). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 215—217°. — Wird durch Kochen mit Kalilauge nicht verändert. Bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure entsteht 2,4(?) - Dimethyl-indol.



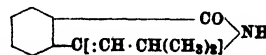
6. 2¹-Oxo-2,3,3,5-tetramethyl-indolenin, 3,3,5-Trimethyl-2-formyl-indolenin, 3,3,5-Trimethyl-indoleninaldehyd-(2) $C_{14}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.



3,3,5-Trimethyl-indolenin-aldoxim-(2) $C_{14}H_{17}ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,3,3,5-Tetramethyl-indolenin durch Behandeln mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung (PLANCHER, CARRASCO, R. A. L. [5] 18 II, 276). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 214°.

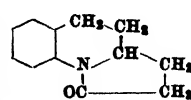
Acetat $C_{14}H_{17}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N} \equiv \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Bei gelindem Erwärmen von 3,3,5-Trimethyl-indolenin-aldoxim-(2) mit Acetanhydrid (PLANCHER, CARRASCO, R. A. L. [5] 18 II, 277). — Prismen (aus Alkohol). F: 129—130°.

7. 3-Oxo-1-isobutyliden-isoindolin, 3-Isobutyliden-phthalimidin $C_{13}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.



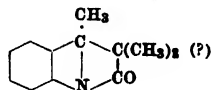
B. Durch Einw. von Isobutylmagnesiumbromid auf Phthalimid (BÉRS, C. r. 138, 988; 139, 62). — Krystalle. F: 180°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln. — Bildet eine Silberverbindung.

8. Lactam der β-[1,2,3,4-Tetrahydro-chinoly-(2)]-propionsäure $C_{13}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von β-[1,2,3,4-Tetrahydro-chinoly-(2)]-propionsäure mit Salzsäure (KOENIGS, B. 33, 223; vgl. a. EINHORN, SHEERMAN, A. 287, 31). Bei energischer Reduktion von β-[Chinoly-(2)]-acrylsäure mit Zinn und



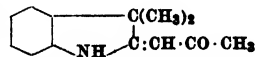
Salzsäure (EL., SH., A. 287, 32; vgl. K., B. 33, 223). — Nadeln (aus Ligroin). F: 115–116° (K.), 115° (EL., SH.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol (EL., SH.). Sehr schwer löslich in verd. Säuren (K.; EL., SH.), Alkalilaugen und Soda-Lösung (K.). — Gibt mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung eine violette Färbung (K.).

9. **Verbindung** $C_{13}H_{13}ON$ nebenstehender Formel
s. Bd. XIV, S. 43.



6. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{15}ON$.

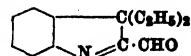
1. **2¹-Oxo-3.3-dimethyl-2-propyliden-indolin, 3.3-Dimethyl-2-acetylidene-indolin** $C_{13}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.



1.3.3-Trimethyl-2-acetylidene-indolin $C_{14}H_{17}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3)_3 \\ N(CH_3)_3 \end{smallmatrix} > C:CH \cdot CO \cdot CH_3$.

Zur Konstitution vgl. PLANCHER, G. 28 II, 36; 32 II, 401; B. 31, 1494. — B. Beim Kochen von 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin (Bd. XX, S. 324) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (FERRATINI, G. 24 II, 193). — Nadeln (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (BOERIS, Z. Kr. 32, 519; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 557). F: 100,5–101,5° (F.). Leicht löslich in verd. Säuren (F.). — Wird durch Alkalilaugen nicht angegriffen (F.). Wird durch konz. Säuren in der Wärme unter Bildung von 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin gespalten (F.).

2. **2¹-Oxo-2-methyl-3.3-diäthyl-indolenin, 3.3-Diäthyl-2-formyl-indolenin, 3.3-Diäthyl-indolenin-aldehyd-(2)** $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

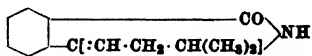


3.3-Diäthyl-indolenin-aldoxim-(2) $C_{15}H_{15}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_2H_5)_2 \\ N \end{smallmatrix} \equiv C:CH:N \cdot OH$. B.

Aus 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin (Bd. XX, S. 334) durch Behandeln mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung (PLANCHER, G. 28 II, 37, 406). — Nadeln (aus Benzol). F: 169°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther und Wasser. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Liefert bei kurzem Erhitzen mit Acetanhydrid das Acetat (s. u.), bei längerem Erhitzen 3.3-Diäthyl-2-cyan-indolenin.

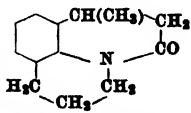
Acetat $C_{15}H_{15}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_2H_5)_2 \\ N \end{smallmatrix} \equiv C:CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Bei kurzem Erhitzen von 3.3-Diäthyl-indolenin-aldoxim-(2) mit Essigsäureanhydrid (PLANCHER, G. 28 II, 408). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 100°. Unlöslich in Alkalilaugen.

3. **3-Oxo-1-isoamyliden-isoindolin, 3-Isoamyliden-phthalimidin** $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.



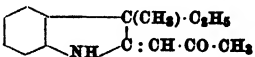
B. Durch Einw. von Isoamylmagnesiumbromid auf Phthalimid (BÉIS, C. r. 138, 988; 139, 62). — Krystalle. F: 115°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in organischen Lösungsmitteln.

4. **2-Oxo-4-methyl-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydrochinolin-(2), 4-Methyl-1.8-trimethylen-3.4-dihydro-chinolon-(2), 4-Methyl-1.8-trimethylen-3.4-dihydro-carbostyryl,**



α-Oxo-γ₁-methyl-julolidin $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Neben einer Verbindung $C_{15}H_{15}O_2N_2$ (S. 327) bei der Reduktion von α-Oxo-γ₁-methyl-julolin (S. 327) mit Natriumamalgam in starker Essigsäure (REISSERT, B. 25, 112). — Nadelchen (aus verd. Essigsäure). F: 242° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser.

7. **2¹-Oxo-3-methyl-3-äthyl-2-propyliden-indolin, 3-Methyl-3-äthyl-2-acetylidene-indolin** $C_{14}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.



1.3-Dimethyl-3-äthyl-2-acetylidene-indolin $C_{16}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2(C_2H_5) \\ N(CH_3)_2 \end{smallmatrix} > C:CH \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 1.3-Dimethyl-3-äthyl-2-methylen-indolin (Bd. XX, S. 323) beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PLANCHER, R. A. L.

[5] 9 I, 117; G. 32 II, 412). — Krystalle. F: 85—86°. Leicht löslich in heißem Petroläther. — Wird beim Kochen mit Salzsäure in 1.3-Dimethyl-3-äthyl-2-methylen-indolin und Essigsäure gespalten.

8. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{19}ON$.

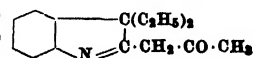
1. **4-Oxo-2.2-dimethyl-6-styryl-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-styryl-piperidon-(4), „Cinnamaldiacetonamin“** $C_{15}H_{19}ON = \begin{matrix} H_3C \cdot CO \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$

B. Das Oxalat entsteht beim Kochen von Diacetonamin-oxalat mit Zimtaldehyd in Alkohol (ANTROCK, A. 227, 371). — Gelbe Nadeln mit $\frac{1}{2}H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 49°. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol.

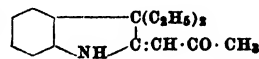
2. **4-Oxo-2.2.6-trimethyl-5-benzal-piperidin, 2.2.6-Trimethyl-5-benzal-piperidon-(4), „Benzalvinyldiacetonamin“** $C_{15}H_{19}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH : C \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{matrix}$

B. Aus Vinyldiacetonamin (S. 246) und Benzaldehyd in Chlorwasserstoff-Eisessig (PAULY, RICHTER, B. 41, 465). — Nadeln (aus Äther), die rasch zerfließen. — Gibt mit Schwefelsäure eine rote Färbung. — $C_{15}H_{19}ON + HCl + H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 204° (unkorr.). Ziemlich schwer löslich in Wasser.

3. **2'-Oxo-3.3-diäthyl-2-propyl-indolenin, 3.3-Diäthyl-2-acetonyl-indolenin** $C_{15}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Acetyl-3.3-diäthyl-2-methylen-indolin (Bd. XX, S. 335) durch Erhitzen im Rohr auf 200° (PLANCHER, G. 28 II, 360). — Krystalle (aus Petroläther). Triklin pinakoidal (BOERIS; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 553). F: 113—114°. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht 2-Methyl-3.3-diäthyl-indolenin. Wird durch Kalilauge nicht angegriffen.



4. **2'-Oxo-3.3-diäthyl-propyliden-indolin, 3.3-Diäthyl-2-acetonyliden-indolin** $C_{15}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel.



1.3.3-Triäthyl-2-acetonyliden-indolin $C_{17}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot \begin{matrix} C(C_2H_5)_3 \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix} > C : CH \cdot CO \cdot CH_3$.

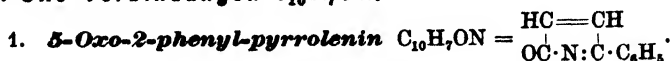
B. Aus 1.3.3-Triäthyl-2-methylen-indolin (Bd. XX, S. 334), Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (CIAMICIAN, PLANCHER, B. 29, 2476; G. 27 I, 393; PL., B. 31, 1494). — Prismen oder Tafeln (aus Ligroin). Triklin pinakoidal (BOERIS, B. 29, 2477; G. 27 I, 394; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 560). F: 116—117° (C., PL., B. 29, 2477). — $2C_{17}H_{23}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich gegen 200° (C., PL.).

9. **3'-Oxo-3-äthyl-2.4(oder2.7)-diisopropyl-indol, 2.4(oder2.7)-Diisopropyl-3-acetyl-indol** $C_{18}H_{21}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} C(CO \cdot CH_3) \\ NH \end{matrix} > C \cdot CH(CH_3)_2$. B.

Beim Erhitzen von 2.4(oder2.7)-Diisopropyl-indol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 180—190° (DENNSTEDT, B. 21, 3436). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185° bis 186°. Unlöslich in Wasser. — Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure unter Bildung von 2.4(oder2.7)-Diisopropyl-indol gespalten. Bleibt beim Kochen mit Kalilauge unverändert.

10. **4-Oxo-9-propyl-2-phenyl-piperolidin, 9-Propyl-2-phenyl-piperolidon-(4), „Tetrahydropropylphenylazindon“** $C_{17}H_{23}ON =$

$\begin{matrix} H_3C - CH_2 - CH - CO \\ H_3C \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot N \cdot CH(C_6H_5) \end{matrix} > CH_2$. B. Beim Erhitzen von 4-Oxo-9-propyl-2-phenyl-piperolidin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3366) auf 95° oder bei längerem Kochen ihres Äthylesters mit alkoh. Kalilauge (GOLDSTEIN, B. 29, 818). — Blättchen (aus Alkohol). F: 212°.

7. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}ON$.1. Oxo-Verbindungen $C_{10}H_7ON$.

5-Phenylhydrazono-2-phenyl-pyrrolenin bzw. **5-Benzolazo-2-phenyl-pyrrol** $C_{16}H_{13}N_3 = \begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ C_6H_5:N:N:\dot{C}:N:\dot{C}:C_6H_5 \end{array}$ bzw. $C_6H_5:N:N:\dot{C}:NH:\dot{C}:C_6H_5$. B. Bei Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Phenyl-pyrrol in wäßrig-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (O. FISCHER, HEPP, B. 19, 2256; KHOTINSKY, SOLOWEITSCHIK, B. 42, 2510; vgl. PLANCHER, GEIGI, G. 55 [1925], 49, 757). — Bläulichschimmernde, braune Prismen oder rotgelbe Nadeln. F: 116° (P., G.), 117° (F., H.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (K., S.). Löslich in alkoh. Salzsäure mit blutroter, in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (F., H.).

5-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2-phenyl-pyrrolenin, β -[5-Phenyl-pyrroleninyliden-(2)]-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-〈4-azo 5〉-[2-phenyl-pyrrol] $C_{16}H_{13}O_3N_3S = \begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ HO_3S:C_6H_4:NH:N:\dot{C}:N:\dot{C}:C_6H_5 \end{array}$ bzw.

$\begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ HO_3S:C_6H_4:N:N:\dot{C}:NH:\dot{C}:C_6H_5 \end{array}$. B. Das Natriumsalz erhält man beim Behandeln von 2-Phenyl-pyrrol mit p-Diazobenzolsulfonsäure in Alkohol bei Gegenwart von Essigsäure und Natriumacetat (KHOTINSKY, SOLOWEITSCHIK, B. 42, 2511). — $NaC_{16}H_{13}O_3N_3S + H_2O$. Krystalle (aus konz. Soda-Lösung). Verkohlt oberhalb 260°. Löslich in Wasser und Alkohol mit gelber, in Essigsäure mit roter Farbe.

4,4'-Bis-[5-phenyl-pyrroleninyliden-(2)-hydrazino]-diphenyl bzw. **Diphenyl-4,4'-bis-[(〈4-azo 5〉)-2-phenyl-pyrrol]** $C_{32}H_{24}N_6 = \left[\begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ -C_6H_4:NH:N:\dot{C}:N:\dot{C}:C_6H_5 \end{array} \right]_2$ bzw. $\left[\begin{array}{c} HC=CH \\ | \\ -C_6H_4:N:N:\dot{C}:NH:\dot{C}:C_6H_5 \end{array} \right]_2$. B. Durch Kupplung von 2-Phenyl-pyrrol mit diazotiertem Benzidin (KHOTINSKY, SOLOWEITSCHIK, B. 42, 2511). — Dunkelrote Substanz. Verkohlt, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther. Unlöslich in Essigsäure und verd. Salzsäure. — Verändert sich an der Luft.

2. **2-Oxo-2-methyl-chinolin**, **2-Formyl-chinolin**, **Chinolin-aldehyd-(2)** $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel. B. Man schüttelt β -[Chinolinyl-(2)]-acrylsäure in verd. Soda-Lösung bei Gegenwart von Benzol in der Kälte mit Kaliumpermanganat (v. MILLER, SPADY, B. 18, 3404; 19, 132; vgl. EINHORN, B. 19, 908; Höchster Farbw., D. R. P. 36964; Frl. 1, 194). — Tafeln (aus Petroläther). F: 70° bis 71°; schwer löslich in Wasser und kaltem Petroläther, leicht in Alkohol und Benzol (v. M., Sp., B. 18, 3404). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (v. M., Sp., B. 18, 3104).

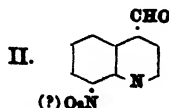
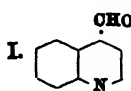
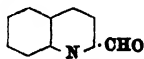
Oxim $C_{10}H_9ON_2 = NC_6H_4:CH:N:OH$. B. Aus o-Amino-benzaldehyd und Isonitroso-aceton in alkal. Lösung (PRETZINGER, J. pr. [2] 66, 264). — Nadeln. F: 189°. Löst sich mit Essigsäureanhydrid acetylieren und dann in 2-Cyan-chinolin überführen.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{13}N_3 = NC_6H_4:CH:N:NH:C_6H_5$. B. Aus Chinolin-aldehyd-(2) und Phenylhydrazin in Alkohol (v. MILLER, SPADY, B. 18, 3405). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 195–198°.

3. **4'-Oxo-4-methyl-chinolin**, **4-Formyl-chinolin**, **Chinolin-aldehyd-(4)** $C_{10}H_7ON$, Formel I.

8(?) - Nitro - chinolin - aldehyd - (4) $C_{10}H_6O_2N_2$, Formel II. B. Aus 8(?) - Nitro - 4 - dibrommethyl - chinolin durch Erhitzen mit Bleiacetat und starker Essigsäure auf 150° oder besser durch Erwärmen mit Silberacetat und 60%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (КОЖИНА, B. 31, 2369). — Gelbliches Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 175°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Wasser, Alkohol und Ligroin.

4. **8'-Oxo-8-methyl-chinolin**, **8-Formyl-chinolin**, **Chinolin-aldehyd-(8)** $C_{10}H_7ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 8-Jod-methyl-chinolin mit Salpetersäure (D: 1,25–1,3) (HOWITZ, B. 35, 1274). Aus 8-Oxymethyl-chinolin beim Kochen mit Salpetersäure (H., SCHWENK, B. 38,



1289). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94—95° (H.). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser (H.). — Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° entsteht nur das Hydrojodid (H., SCH.). — $C_{10}H_7ON + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 213° (H., SCH.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{10}H_7ON + HI$. Rote Krystalle (aus Wasser). F: 228° (Zers.) (H., SCH.). — $2C_{10}H_7ON + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). F: 250° (Zers.) (H.).

Anil $C_{10}H_7N_2 = NC_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$. B. Bei kurzem Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(8) mit Anilin in alkoh. Lösung auf ca. 40° (HOWITZ, SCHWENK, B. 38, 1281). — Grünlichgelbe Kryställchen (aus Alkohol). F: 82°. — Verharzt leicht.

o-Tolylimid $C_{11}H_9N_2 = NC_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Chinolin-aldehyd-(8) mit o-Toluidin in Alkohol (H., SCH., B. 38, 1282). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°.

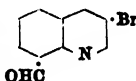
Oxim $C_{10}H_7ON_2 = NC_6H_5 \cdot CH : N \cdot OH$. B. Beim Kochen von Chinolin-aldehyd-(8) mit salzsaurem Hydroxylamin in verd. Alkohol (H., SCH., B. 38, 1281). — Blättchen mit $\frac{1}{2} H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 115°.

Phenylhydrazon $C_{16}H_{11}N_2 = NC_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(8) mit Phenylhydrazin in Eisessig (H., SCH., B. 38, 1282). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

Semicarbazon $C_{11}H_{10}ON_4 = NC_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(8) mit salzsaurem Semicarbazid in verd. Alkohol (H., SCH., B. 38, 1282). — Nadeln (aus Benzol). F: 238—239°.

Asin $C_{20}H_{14}N_4 = NC_6H_5 \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_5 \cdot N$. B. Beim Erwärmen von Chinolin-aldehyd-(8) mit salzsaurem Hydrazin in verd. Alkohol (H., SCH., B. 38, 1282). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 248—249°. Schwer löslich in Benzol.

3-Brom-chinolin-aldehyd-(8) $C_{10}H_6ONBr$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 3-Brom-8-oxymethyl-chinolin mit Salpetersäure (D: 1,4) (HOWITZ, SCHWENK, B. 38, 1286). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Ist mit Wasserdampf flüchtig.



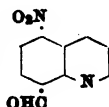
Anil $C_{16}H_{11}N_2Br = NC_6H_5Br \cdot CH : N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(8) mit Anilin in alkoh. Lösung (H., SCH., B. 38, 1287). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 142°.

Oxim $C_{10}H_7ON_2Br = NC_6H_5Br \cdot CH : N \cdot OH$. B. Beim Kochen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(8) mit Hydroxylaminhydrochlorid in verd. Alkohol (H., SCH., B. 38, 1287). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188°.

Semicarbazon $C_{11}H_9ON_4Br = NC_6H_5Br \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Erwärmen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(8) mit salzsaurem Semicarbazid in verd. Alkohol (H., SCH., B. 38, 1287). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 250°.

Asin $C_{20}H_{14}N_4Br = NC_6H_5Br \cdot CH : N : N : CH \cdot C_6H_5 \cdot NBr$. B. Beim Kochen von 3-Brom-chinolin-aldehyd-(8) mit Hydrazinsulfat in verd. Alkohol (H., SCH., B. 38, 1287). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 268°.

5-Nitro-chinolin-aldehyd-(8) $C_{10}H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 5-Nitro-8-jodmethyl-chinolin mit verd. Salpetersäure (HOWITZ, NÖTHER, B. 39, 2712). — Nadeln (aus Wasser). F: 146—147°. Fast unlöslich in kaltem Wasser.



2. Oxo-Verbindungen $C_{11}H_9ON$.

1. 6-Oxo-2-phenyl-1,6-dihydro-pyridin, 2-Phenyl-pyridon-(6) $C_{11}H_9ON = HC : CH \cdot CH$
 $OC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2-phenyl-pyridin, S. 123.

1,2-Diphenyl-pyridon-(6) $C_{17}H_{13}ON = \overset{||}{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{C} \cdot C_6H_5$ B. Beim Kochen der

Verbindung $C_{25}H_{23}O_2N_2$ aus 6-Phenyl-cumalin und Anilin (Bd. XVII, S. 348) mit konz. Salzsäure (LEBEN, B. 39, 1677; SEVERINI, G. 26 II, 346). — Nadeln (aus Äther). F: 144° bis 146°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther und heißem Wasser, löslich in Benzol und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

2. **2-Benzoyl-pyrrol, Phenyl- α -pyrrol-keton** $C_{11}H_9ON = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \\ HC-NH \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$

B. Beim Erhitzen von Pyrrol mit Benzoesäureanhydrid und Natriumbenzoat auf 200–240° (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *B.* 17, 2955; *G.* 15, 22). Beim Destillieren von N-Benzoyl-pyrrol durch ein schwach rotglühendes Rohr (PICTET, *B.* 37, 2797). — Nadeln, Blättchen oder Prismen (aus verd. Alkohol, heißem Wasser oder Petroläther). F: 77° (P.), 77–78° (C., D.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Petroläther, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig (P.). — Wird durch siedende Kalilauge nicht verändert (C., D.). — $AgC_{11}H_9ON$. Ist leicht zersetzlich.

Oxim $C_{11}H_{10}ON_2 = HNC_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147° (P.).

3. **3(oder 4) - Oxo - 2 - methyl - 5 - phenyl - pyrrolenin** $C_{11}H_9ON = \begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ CO \quad OC-CH \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} OC-CH \\ | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

3(oder 4) - Oximino - 2 - methyl - 5 - phenyl - pyrrolenin (3(oder 4) - Nitroso - 2-methyl-5-phenyl-pyrrol) $C_{11}H_{10}ON_2 = \begin{array}{c} HC- \quad C:N \cdot OH \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} HO \cdot N:C-CH \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

B. Bei Einw. von Isoamylnitrit auf 1 Mol 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol und 1 Mol Natriumäthylat in alkoh. Lösung (ANGELICO, CALVELLO, *G.* 31 II, 13). — Gelbbraunes Pulver. Wird bei 160° braun; ist bei 240° noch nicht geschmolzen (A., C.). Leicht löslich in Alkalien (A., C.). — Gibt beim Behandeln mit einem großen Überschuß von Hydroxylamin in alk. Lösung α, β, δ (oder α, γ, δ)-Trioximino- α -phenyl-pentan (A., *R. A. L.* [5] 14 I, 701).

3(oder 4)-Phenylhydrazone-2-methyl-5-phenyl-pyrrolenin bezw. 3(oder 4)-Benzol-azo-2-methyl-5-phenyl-pyrrol $C_{17}H_{15}N_3 = \begin{array}{c} HC- \quad C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} HC- \quad C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HC-CH \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot N \cdot N \cdot C-CH \\ | \quad | \\ C_6H_5 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

B. Beim Umsetzen von 2-Methyl-5-phenyl-pyrrol mit Benzoldiazoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Natriumacetat-Lösung unter starker Kühlung (PLANCHER, SONCINI, *R. A. L.* [5] 10 I, 303; *G.* 32 II, 455). — Rötlichgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 120°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, schwer in Petroläther. Löslich in Säuren mit rötlicher Farbe. — Verharzt leicht. Zersetzt sich beim Erhitzen mit Säuren.

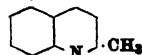
4. **2^a-Oxo-2-äthyl-chinolin, [Chinoly-(2)]-acetaldehyd**

$C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus α -Oxy- β -[chinoly-(2)]-propionsäure beim Schütteln des Natriumsalzes mit Permanganat in verd. Lösung in der Kälte bei Gegenwart von Benzol (EINHORN, *B.* 18, 3467; 19, 908), beim Erwärmen mit Wasser oder beim Kochen mit Benzol (EL., *B.* 19, 910), bei der Elektrolyse in essigsaurer Lösung und am besten bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° bis 120° (CARLIER, EL., *B.* 23, 2894; EL., SHERMAN, A. 287, 38). — Bitter schmeckende (EL., *B.* 19, 909) Krystalle (aus Wasser oder absol. Alkohol). F: 103–104°; leicht löslich in Säuren (EL., *B.* 18, 3467). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (EL., *B.* 18, 3467). Liefert beim Kochen mit Silberoxyd in verd. Alkohol [Chinoly-(2)]-essigsäure (EL., SH.). Bei der Kondensation mit 2-Amino-benzaldehyd in alkoh. Natronlauge erhält man Dichinoly-(2,3') (CA., EL.; EL., SH.). — $2C_{11}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure) (EL., *B.* 18, 3468). — Pikrat $C_{11}H_9ON + C_6H_5O_7N_3$. Schwefelgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 212° (EL., *B.* 19, 909).



Phenylhydrazone $C_{17}H_{15}N_3 = NC_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 198–199° (EL., *B.* 18, 3468; 19, 910).

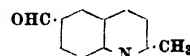
5. **5^a-Oxo-2,5-dimethyl-chinolin, 2-Methyl-5-formyl-chinolin, 2-Methyl-chinolin-aldehyd-(5), Chinaldin-aldehyd-(5)** $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, REMFFY, *B.* 38, 2775. — B. Man schüttelt das Hydrochlorid der β -[2-Methyl-chinoly-(5)]-acrylsäure in verd. Soda-Lösung bei 0° in Gegenwart von Benzol mit Kaliumpermanganat (ECKHARDT, *B.* 22, 277). — Krystallhaare mit ca. 1 H_2O (aus Wasser); F: 73° (E.). Verliert über konz. Schwefelsäure das Krystallwasser und schmilzt dann bei 61° (E.). Ist mit Wasserdampf flüchtig (E.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, schwerer in Petroläther, Ligroin und heißem Wasser; leicht löslich in verd. Mineralsäuren (E.). — Gibt beim Kochen mit Silberoxyd in Wasser 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(5) (E.). Beim Erhitzen mit Chinaldin und Zinkchlorid auf 150° erhält man eine amorphe Ver-



bindung vom Schmelzpunkt 69° (E.). — $C_{11}H_9ON + HCl$. Gelbliche Nadeln (E.). — $2C_{11}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 211° ; schwer löslich in heißem Alkohol (E.). — Pikrat $C_{11}H_9ON + C_6H_5O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (Zers.) (E.).

Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}N_3 = NC_6H_5(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Die Salze erhält man beim Umsetzen von Chinaldin-aldehyd-(5) mit Phenylhydrazin in mineralaurer Lösung (ECKHARDT, B. 22, 280). — Hydrochlorid. Ziegelrote Krystallhaare. — $4C_{17}H_{15}N_3 + 3H_2SO_4 + 9H_2O$. Ziegelrote Nadeln.

6. **6'-Oxo-2,6-dimethyl-chinolin, 2-Methyl-6-formyl-chinolin, 2-Methyl-chinolin-aldehyd-(6), Chinaldin-aldehyd-(6)** $C_{11}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Man schüttelt das Hydrochlorid der β -[2-Methyl-chinoly-(6)]-acrylsäure in verd. Soda-Lösung bei Gegenwart von Benzol in der Kälte mit Kaliumpermanganat (v. MILLER, KINKELIN, B. 18, 3237). — Nadeln (aus Wasser), Blätter (aus Benzol-Petroläther). F: 106° . Ziemlich schwer löslich in Petroläther und in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Leicht löslich in Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit Chinaldin auf 150° α -[Chinoly-(2)]- α' -[2-methyl-chinoly-(6)]-äthylen (Syst. No. 3492). — $2C_{11}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Prismen.



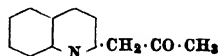
Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}N_3 = NC_6H_5(CH_3) \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von Chinaldin-aldehyd-(6) mit Phenylhydrazin in Alkohol (v. M., K., B. 18, 3238). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 160° .

3. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_{11}ON$.

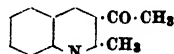
1. **6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-1,6-dihydro-pyridin, 2-Methyl-4-phenyl-pyridon-(6)** $C_{12}H_{11}ON = \begin{array}{c} HC:C(C_6H_5) \cdot CH \\ | \\ OC-NH \cdots C \cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2-methyl-4-phenyl-pyridin, S. 123.

1,2-Dimethyl-4-phenyl-pyridon-(6) $C_{13}H_{13}ON = \begin{array}{c} HC:C(C_6H_5) \cdot CH \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Beim Erhitzen des Anhydrids des 2,6-Dimethyl-4-phenyl-pyridin-carbonsäure-(3)-hydroxymethylats (Syst. No. 3262) mit rauchender Salzsäure auf $170-180^{\circ}$ (HANTZSCH, B. 17, 2915; Höchster Farb., D. R. P. 32280; *Frdl.* 1, 203). — Prismen. F: 112° . Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther. Leicht löslich in Säuren. — Die Salze sind schwer löslich und werden durch Wasser hydrolysiert. — $C_{13}H_{13}ON + HCl + 2H_2O$. Nadeln. — $2C_{13}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbliche, mikroskopische Nadeln.

2. **2'-Oxo-2-propyl-chinolin, 2-Acetonyl-chinolin, Methyl-chinaldyl-keton** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von [2-Nitro-cinnamoyl]-aceton mit Zinnchlorür in verd. Alkohol (E. FISCHER, KUZEL, B. 16, 164). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 76° . Destilliert zum Teil unzersetzt. Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. Schwer löslich in heißem Wasser mit intensiv gelber Farbe. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder 20% iger Schwefelsäure auf $160-170^{\circ}$ Chinaldin. — Bildet mit Mineralsäuren leicht lösliche krystallinische Salze.



3. **3'-Oxo-2-methyl-3-äthyl-chinolin, 2-Methyl-3-acetyl-chinolin, 3-Acetyl-chinaldin** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von 2-Amino-benzaldehyd mit Acetylaceton bei Gegenwart von wenig sehr verd. Natronlauge (ELIASBERG, FRIEDLAENDER, B. 25, 1756) oder besser in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Piperidin (STARK, B. 40, 3427). — Wasserhaltige Nadeln (aus Alkohol oder Äther), Nadeln (aus Petroläther). Schmilzt wasserhaltig bei $57,5^{\circ}$, wasserfrei bei 74° (E., F.), $78-79^{\circ}$ (St.). — $2C_{15}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (E., F.).



Oxim $C_{15}H_{13}ON_2 = NC_6H_5(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot OH$. B. Beim Kochen von 3-Acetyl-chinaldin mit Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (E., F., B. 25, 1756; St., B. 40, 3427). — Krystalle mit $1\frac{1}{2} H_2O$ (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Äther). Schmilzt wasserhaltig bei $118-120^{\circ}$ (St.), wasserfrei bei 143° (E., F.), 146° (St.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxchlorid und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 3-Acetamino-2-methyl-chinolin, beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf $170-180^{\circ}$ 3-Amino-2-methyl-chinolin (St.).

Phenylhydrazon $C_{15}H_{17}N_2 = NC_6H_5(CH_2)_2 \cdot C(CH_3)_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 3-Acetyl-chinaldin mit salzsaurem Phenylhydrazin in Alkohol (E. F., *B.* 25, 1757). — Fast farblose Nadeln (aus Benzol). *F:* 130°. Zersetzt sich an der Luft.

Semicarbason $C_{15}H_{19}ON_4 = NC_6H_5(CH_2)_2 \cdot C(CH_3)_2 : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus 3-Acetyl-chinaldin und Semicarbazid-hydrochlorid in verd. Alkohol (Str., *B.* 40, 3428). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 208°.

4. **6'-Oxo-2-methyl-6-dihyl-chinolin, 2-Methyl-6-acetyl-chinaldin** $C_{15}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-acetophenon mit Paraldehyd und Salzsäure (BEREND, THOMAS, *B.* 25, 2548). — Nadeln (aus Wasser). *F:* 92°. *Kp:* 318—320° (unkorr.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{15}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{15}H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F:* 208—211°.

Phenylhydrazon $C_{15}H_{17}N_2 = NC_6H_5(CH_2)_2 \cdot C(CH_3)_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Rötlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 193° (*B.*, TH., *B.* 25, 2549).

5. **2'-Oxo-2.6.8-trimethyl-chinolin, 6.8-Dimethyl-2-formyl-chinolin, 6.8-Dimethyl-chinolin-aldehyd-(2)** $C_{15}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man schüttelt das Hydrochlorid der β -[6.8-Dimethyl-chinoly-(2)]-acrylsäure in kalter verdünnter Soda-Lösung bei Gegenwart von Benzol mit Kaliumpermanganat (PANAJOTOW, *B.* 23, 1471). — Gelbliche Blättchen (aus Petroläther). *F:* 107°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther, leicht in Alkohol und Äther.

6. **2-Oxo-1.8-trimethylen-1.2-dihydro-chinolin, 1.8-Trimethylen-chinolon-(2), 1.8-Trimethylen-carbostyryl, α_1 -Oxo-julolin** $C_{15}H_{17}ON$, Formel I.

4-Chlor-1.8-trimethylen-chinolon-(2), 4-Chlor-1.8-trimethylen-carbostyryl, γ -Chlor- α_1 -oxo-julolin $C_{15}H_{16}ONCl$, Formel II. *B.* Beim I. Erhitzen von 2.4-Dioxo-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (Syst. No. 3222) mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 120° (KAYSER, REISSERT, *B.* 25, 1198). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). *F:* 135°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig und Benzol. Unlöslich in Alkalien.

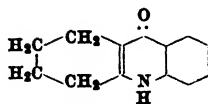
4. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{15}ON$.

1. **3'-Oxo-2-methyl-3-dihyl-4-phenyl-pyrrol, 2-Methyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol** $C_{15}H_{15}ON = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C & C \cdot CO \cdot CH_3 \\ \parallel & \parallel \\ HC & NH \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei gemeinsamer Reduktion von Isonitroso-acetophenon (Bd. VII, S. 671) und Acetylacetone durch Zinkstaub in 70%iger Essigsäure (KNORR, LANGE, *B.* 35, 3004). Beim Erhitzen von salzsaurem ω -Amino-acetophenon mit Acetylacetone und Natriumacetat in 75%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KN., L.). — Kristalle (aus Methanol). *F:* 151°. Löslich in Äther, Methanol, Alkohol, Benzol, Ligroin und Eisessig. — Wird beim Aufbewahren langsam rosa. — Gibt rote Fichtenspanreaktion.

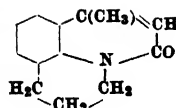
2. **3'-Oxo-2-methyl-3-dihyl-5-phenyl-pyrrol, 2-Methyl-5-phenyl-3-acetyl-pyrrol** $C_{15}H_{15}ON = \begin{matrix} HC & C \cdot CO \cdot CH_3 \\ \parallel & \parallel \\ C_6H_5 \cdot C & NH \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von α -Phenacyl- α -acetyl-aceton mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 150° (MARCHE, *C. r.* 134, 844; *A. ch.* [7] 26, 358). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F:* 177—178°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser und Petroläther.

3. **3'-Oxo-3.6-dimethyl-2-dihyl-chinolin, 6-Methyl-2-dihyl-3-formyl-chinolin, 6-Methyl-2-dihyl-chinolin-aldehyd-(3)** $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* In sehr geringer Menge neben 6-Methyl-2-dihyl-chinolin-carbonsäure-(3) bei der Oxydation von 3.6-Dimethyl-2-dihyl-chinolin mit Chromschwefelsäure (HARZ, *B.* 18, 3397). — Säulen (aus Äther). *F:* 56° bis 57° (H.). Siedet oberhalb 300° (sehr geringe Zersetzung) (H.). Ist mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig (H.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (H.). Gibt bei der Oxydation mit Silberoxyd in Wasser 6-Methyl-2-dihyl-chinolin-carbonsäure-(3) (v. MILLER, *B.* 23, 2267).

4. **9-Oxo-1.2.3.4.9.10-hexahydro-acridin, 1.2.3.4-Tetrahydro-acridon** $C_{13}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 9-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-acridin, S. 125.



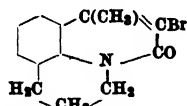
5. **2-Oxo-4-methyl-1.8-trimethylen-1.2-dihydro-chinolin, 4-Methyl-1.8-trimethylen-chinolon-(2), 4-Methyl-1.8-trimethylen-carbostyryl, α_1 -Oxo- γ_1 -methyl-julolin** $C_{13}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Tetrahydrochinolin mit Acetessigester und Eintragen des Kondensationsprodukts in kalte konzentrierte Schwefelsäure (REISSERT, *B.* 24, 845). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). *F.*: 129,8° (korr.); siedet fast unzersetzt; äußerst leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther, schwer in Wasser und Ligroin (*R.*, *B.* 24, 846). Wird aus den Lösungen in konz. Mineralsäuren durch Wasser gefällt; unlöslich in Alkalien (*R.*, *B.* 24, 846). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in warmer schwefelsaurer Lösung oder mit siedender Chromschwefelsäure geringe Mengen $\alpha_1\alpha_2$ -Dioxo- γ_1 -methyl-julol (Syst. No. 3224) und 2-Oxy-lepidin-carbonsäure-(8) (*R.*, *B.* 24, 852; 25, 108, 110). Wird durch Natrium-amalgam in Essigsäure zu α_1 -Oxo- γ_1 -methyl-julolidin (S. 320) und einer Verbindung $C_{13}H_{13}O_2N_2$ (s. u.), in siedendem Alkohol zu α_1 -Oxy- γ_1 -methyl-julolin (S. 122), durch Natrium und siedenden Alkohol zu γ -Methyl-julolidin (Bd. XX, S. 337) reduziert (*R.*, *B.* 25, 112, 114, 118). Addiert in Benzol-Lösung 1 Mol Brom (*R.*, *B.* 24, 848). Gibt beim Kochen mit 1 Mol Brom in verd. Salzsäure β_1 -Brom- α_1 -oxo- γ_1 -methyl-julolin (s. u.), beim Erhitzen mit 2 Mol Brom in verd. Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf 100° β_1 -x-Dibrom- α_1 -oxo- γ_1 -methyl-julolin (s. u.) (*R.*, *B.* 24, 850). Bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure erhält man ein bei 223,8° und ein bei 149,1° schmelzendes x-Nitro- α_1 -oxo- γ_1 -methyl-julolin (S. 328) (*R.*, *B.* 24, 851). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 150° bildet sich Julolviolet (s. u.) (*R.*, *B.* 25, 121). Reagiert nicht mit Phenylhydrazin (*R.*, *B.* 24, 847). — $C_{13}H_{13}ON + HCl + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. Wird durch kaltes Wasser zerlegt (*R.*, *B.* 24, 847). — $2C_{13}H_{13}ON + H_2CrO_4$. Gelbe Nadeln. Ist sehr zersetzlich (*R.*, *B.* 25, 110). — $2C_{13}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellorange gelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). Schwärzt sich gegen 200° (*R.*, *B.* 24, 848). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.



Verbindung $C_{13}H_{13}O_2N_2$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (REISSERT, *B.* 25, 113). — *B.* Neben α_1 -Oxo- γ_1 -methyl-julolidin (S. 320) bei der Reduktion von α_1 -Oxo- γ_1 -methyl-julolin (s. o.) mit Natriumamalgam in starker Essigsäure (*R.*). — Krystalle (aus sehr verd. Essigsäure). *F.*: 257,5° (korr.).

Verbindung $C_{13}H_{13}O_2N_2$. *B.* Beim Erhitzen von α_1 -Oxo- γ_1 -methyl-julolin mit Phosphor-pentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 150° und Kochen des antastenden Hydrochlorids (Julolviolet) (s. u.) mit Natronlauge (REISSERT, *B.* 25, 121, 122). — Schwarzbraun, amorph. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in Mineralsäuren. Die Lösungen sind violett. — Julolviolet $C_{13}H_{13}O_2N_2 + HCl$. *B.* s. o. Violette, metallglänzende Masse. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit violetter Farbe, schwer löslich in Äther und Ligroin. Löslich in Mineralsäuren mit brauner Farbe. — $2C_{13}H_{13}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelblaues, amorphes Pulver.

3-Brom-4-methyl-1.8-trimethylen-chinolon-(2), 3-Brom-4-methyl-1.8-trimethylen-carbostyryl, β_1 -Brom- α_1 -oxo- γ_1 -methyl-julolin $C_{13}H_{11}ONBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung von α_1 -Oxo- γ_1 -methyl-julolin in Salzsäure mit 1 Mol Bromwasser und kocht bis zum Verschwinden der gelben Färbung (REISSERT, *B.* 24, 850). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 178,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure.



3.x-Dibrom-4-methyl-1.8-trimethylen-chinolon-(2), 3.x-Dibrom-4-methyl-1.8-trimethylen-carbostyryl, β_1 -x-Dibrom- α_1 -oxo- γ_1 -methyl-julolin $C_{13}H_{11}ONBr_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von α_1 -Oxo- γ_1 -methyl-julolin mit 2 Mol Bromwasser im geschlossenen Gefäß auf 100° (REISSERT, *B.* 24, 850). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 153° (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Unlöslich in konz. Salzsäure.

x-Nitro-4-methyl-1.8-trimethylen-chinolon-(2) vom Schmelzpunkt 223,8°, x-Nitro-4-methyl-1.8-trimethylen-carbostyryl vom Schmelzpunkt 223,6°, x-Nitro- α_1 -oxo- γ_1 -methyl-julolin vom Schmelzpunkt 223,6° $C_{13}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_{13}H_{11}ON$. *B.* Neben dem bei 149,1° schmelzenden Isomeren (S. 328) beim Behandeln von α_1 -Oxo- γ_1 -methyl-

julolin mit Salpeterschwefelsäure (R., B. 24, 851). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 223,8° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

x-Nitro-4-methyl-1.8-trimethylen-chinolon-(2) vom Schmelzpunkt 149,1°, **x-Nitro-4-methyl-1.8-trimethylen-carbostyryl** vom Schmelzpunkt 149,1°, **x-Nitro- α -oxo- γ -methyl-julolin** vom Schmelzpunkt 149,1° $C_{15}H_{15}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{15}H_{15}ON$. B. s. bei der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149,1° (korr.) (R., B. 24, 852). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

5. 2-Oxo-4-methyl-3-äthyl-1.8-trimethylen-1.2-dihydro-chinolin, 4-Methyl-3-äthyl-1.8-trimethylen-chinolin-(2), 4-Methyl-3-äthyl-1.8-trimethylen-carbostyryl, α_1 -Oxo- γ_1 -methyl- β_1 -äthyl-julolin $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Tetrahydrochinolin mit α -Äthyl-acetessigsäure-äthylester und Einträgen des Reaktionsprodukts in kalte konzentrierte Schwefelsäure (KAISER, REISSERT, B. 25, 1191). — Nadeln (aus Ligroin). F: 80°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in konz. Mineralsäuren. — Gibt beim Bromieren eine Monobromverbindung, beim Nitrieren eine Mononitroverbindung (s. u.). Bei Einw. von Phosphor-pentachlorid erhält man einen zersetzlichen, chlorhaltigen, indigoblauen Farbstoff. — Pikrat $C_{15}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 89°.



x-Brom-4-methyl-3-äthyl-1.8-trimethylen-chinolon-(2), x-Brom-4-methyl-3-äthyl-1.8-trimethylen-carbostyryl, x-Brom- α_1 -oxo- γ_1 -methyl- β_1 -äthyl-julolin $C_{15}H_{15}ONBr$. B. Beim Kochen von α_1 -Oxo- γ_1 -methyl- β_1 -äthyl-julolin mit 1 Mol Brom in verd. Salzsäure bis zum Verschwinden der gelben Färbung (KAISER, REISSERT, B. 25, 1191). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

x-Nitro-4-methyl-3-äthyl-1.8-trimethylen-chinolon-(2), x-Nitro-4-methyl-3-äthyl-1.8-trimethylen-carbostyryl, x-Nitro- α_1 -oxo- γ_1 -methyl- β_1 -äthyl-julolin $C_{15}H_{15}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{15}H_{15}ON$. B. Beim Erwärmen von α_1 -Oxo- γ_1 -methyl- β_1 -äthyl-julolin mit starker Salpetersäure (KAISER, REISSERT, B. 25, 1192). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 168°. Unlöslich in Ligroin und Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, Chloroform und Benzol.

6. 4.8-Imino-2-benzal-p-menthanon-(3)(?), Benzal- α -anhydropulegon-hydroxylamin $C_{17}H_{21}ON = CH_2 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ C:CH \cdot C_6H_5 \cdot CO \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \\ NH \end{smallmatrix} (?)$. B. Aus α -Anhydropulegonhydroxylamin (S. 265) und Benzaldehyd in alkoholisch-ätherischer Natrium-äthylat-Lösung (SEMMELER, B. 37, 2284; D. R. P. 173775; C. 1906 II, 1094; *Frdl.* 8, 1177). — Nadeln (aus Äther). F: 105–106°. — Pikrat $C_{17}H_{21}ON + C_6H_5O_7N_3$. F: 125–126°.

8. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}ON$.

1. Lactam der 8-Amino-naphtoesäure-(1), Naphtholactam, HN—CO Naphthostyryl $C_{11}H_7ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 8-Amino-naphtoesäure-(1) durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch Kochen mit Wasser (EKSTRAND, J. pr. [2] 38, 160). — Grünliche Nadeln (aus verd. Alkohol), gelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 180–181°; schwer löslich in siedendem Wasser und Äther; unverändert löslich in warmer Schwefelsäure und Salzsäure (E.). — Geht beim Kochen mit Natronlauge in das Natriumsalz der 8-Amino-naphtoesäure-(1) über (E.; BAMBERGER, PHILIP, B. 20, 243). Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Naphthostyrylchinon (Syst. No. 3237) (E., J. pr. [2] 38, 183). Bei wiederholtem Erhitzen mit Chlorwasser erhält man 5.7(?)-Dichlor-naphthostyryl (E., J. pr. [2] 38, 178). Liefert beim Kochen mit 3%igem Natriumamalgam in Natronlauge und Ansäuern 8-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphtoesäure-(1) (Bd. XIV, S. 530) (SCHROETER, RÖSSLER, B. 35, 4222). Bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung entsteht das Natriumsalz (s. u.), das mit Chloroessigsäureester Naphthostyryl-N-essigsäureester (S. 329) gibt (SCH., R., B. 35, 4220). — $NaC_{11}H_6ON$. Gelb (SCH., R.).



N-Acetyl-naphthostyryl $C_{13}H_9O_2N = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. *B.* Aus 8-Amino-naphthoesäure-(1) und überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 167). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 125°.

N-Benzoyl-naphthostyryl $C_{18}H_{11}O_2N = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. *B.* Bei kurzem Kochen von Naphthostyryl mit überschüssigem Benzoylchlorid (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 168). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 170°. Ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig. — Beim Erhitzen mit verd. Natronlauge und Fällen mit Salzsäure erhält man das Hydrochlorid der 8-Benzoylamino-naphthoesäure-(1).

N- α -Naphthoyl-naphthostyryl $C_{22}H_{13}O_2N = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthostyryl mit α -Naphthoylchlorid (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 168). — Nadeln und Körner (aus Alkohol). *F.*: 150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

N- β -Naphthoyl-naphthostyryl $C_{22}H_{13}O_2N = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von Naphthostyryl mit β -Naphthoylchlorid (E.). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 197—198°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

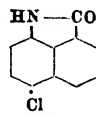
Naphthostyryl-N-essigsäure $C_{13}H_9O_2N = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Äthylester durch Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder durch Kochen mit Natronlauge und anschließendes Ansäuern (SCHROETER, RÖSSLER, *B.* **35**, 4221). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 258—259°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser. — $\text{NaC}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Goldgelbe Krystalle. — $\text{AgC}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Gelber, körniger Niederschlag.

Äthylester $C_{15}H_{13}O_2N = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Kochen von Naphthostyrylnatrium mit Chloressigsäureäthylester in Benzol (SCHROETER, RÖSSLER, *B.* **35**, 4220). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 86—87°. — Gibt bei längerem Kochen mit überschüssiger 10%iger Natriumäthylat-Lösung das Dinatriumsalz des N-[8-Carboxy-naphthyl-(1)]-glycins (Bd. XIV, S. 534).

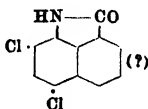
Naphthostyryl-N-phenylessigsäure, Naphthostyryl-N- α -toluylsäure $C_{19}H_{13}O_2N = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. *B.* Durch Verseifung des Äthylesters (SCHROETER, RÖSSLER, *B.* **35**, 4222). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 186—187°. Schwer löslich in Wasser.

Äthylester $C_{21}H_{17}O_2N = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Kochen von Naphthostyrylnatrium mit Phenylbromessigsäureäthylester in Benzol (SCHROETER, RÖSSLER, *B.* **35**, 4222). — Schwefelgelbe Krystalle mit 1 H_2O (aus 90%igem Alkohol), vom Schmelzpunkt 105—106°. Schmilzt wasserfrei bei 111—112°. — Liefert bei längerem Kochen mit Natriumäthylat-Lösung das Dinatriumsalz der 8-[α -Carboxy-benzylamino]-naphthoesäure-(1) (Bd. XIV, S. 534).

Lactam der 5-Chlor-8-amino-naphthoesäure-(1), Chlornaphthostyryl $C_{11}H_8\text{ONCl}$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-naphthoesäure-(1)-amid mit Zinn und Salzsäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 277). Durch Reduktion von 5-Chlor-8-nitro-naphthoesäure-(1) mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung und Erwärmen der erhaltenen Aminosäure mit Alkohol (E., *J. pr.* [2] **38**, 172). Beim Behandeln von Aminonaphthostyryl (Syst. No. 3427) mit Kupferchlorür und Kaliumnitrit in Salzsäure (E., *J. pr.* [2] **38**, 181). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 270° (E., *J. pr.* [2] **38**, 172).

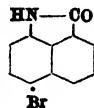


Lactam der 5,7(9)-Dichlor-8-amino-naphthoesäure-(1), Dichlornaphthostyryl $C_{11}H_8\text{ONCl}_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. RULE, BARNETT, *Soc.* **1933**, 175. — *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-naphthoesäure-(1) mit überschüssiger rauchender Salzsäure auf 140—150° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] **38**, 174). Beim Erhitzen von 8-Nitro-naphthoesäure-(1)-amid mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150—170° (E., *J. pr.* [2] **38**, 277). Beim

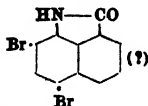


wiederholten Erhitzen von Naphthostyryl mit Chlorwasser (E., *J. pr.* [2] 38, 178). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig oder durch Sublimation). F: 264—265°; sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ammoniak (E., *J. pr.* [2] 38, 174).

Lactam der 5-Brom-8-amino-naphthoesäure-(1), Bromnaphthostyryl $C_{11}H_7ONBr$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 5-Brom-8-nitronaphthoesäure-(1) mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung und Kochen der erhaltenen Aminosäure mit Alkohol (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 173). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 257°.



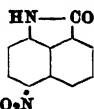
Lactam der 5,7(Di)-Dibrom-8-amino-naphthoesäure-(1), Dibromnaphthostyryl $C_{11}H_5ONBr_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. RULE, BARNETT, *Soc.* 1932, 175. — B. Beim Erhitzen von 8-Nitronaphthoesäure-(1) mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Rohr auf 160—170° (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 177). Aus Naphthostyryl und überschüssigem Brom in Wasser auf dem Wasserbad oder besser aus Naphthostyryl und Brom in Eisessig bei Gegenwart von Jod (E., *J. pr.* [2] 38, 178). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 268—270° (E.). — Gibt mit rauchender Salpetersäure Dinitronaphthostyryl (E.).



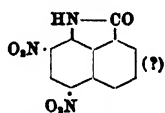
N-Acetyl-dibromnaphthostyryl $C_{13}H_7O_2NBr_2 = C_{10}H_4Br_2 \cdot \begin{matrix} N \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ CO \end{matrix}$. B. Durch

Kochen von Dibromnaphthostyryl mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 179). — Gelbe Nadeln. F: 185°.

Lactam der 5-Nitro-8-amino-naphthoesäure-(1), Nitronaphthostyryl $C_{11}H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Naphthostyryl und Salpetersäure (D: 1,42) in Eisessig auf dem Wasserbad, neben einem Isomeren (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 180). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig.

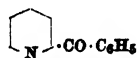


Lactam der 5,7(Di)-Dinitro-8-amino-naphthoesäure-(1), Dinitronaphthostyryl $C_{11}H_4ON_4$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Naphthostyryl und roter rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 182). Aus Dibromnaphthostyryl und rauchender Salpetersäure (E.). Beim Kochen von Nitronaphthostyryl mit Salpetersäure (D: 1,43) (E.). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: oberhalb 290°. Sehr schwer löslich in warmem Eisessig und Alkohol.



2. Oxo-Verbindungen $C_{12}H_9ON$.

1. **2-Benzoyl-pyridin, Phenyl- α -pyridyl-keton** $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2-Benzyl-pyridin mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung bis nahe zum Kochen (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 33, 701; *C.* 1902 I, 206). — Kp_{760} : 317°; erstarrt nicht bei -20°; D_4^{20} : 1,1710; D_4^{25} : 1,1558; leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in heißem Wasser (T., *Ж.* 33, 701, 702; *C.* 1902 I, 206). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkpulver und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad Phenyl- α -pyridyl-carbinol (T., *B.* 37, 1371). — $2C_{13}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser) (T., *Ж.* 33, 702; *C.* 1902 I, 206). — Pikrat $C_{13}H_9ON + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol oder Aceton). F: 130° (Zers.); löslich in Methanol und Essigester, ziemlich schwer löslich in Benzol (T., *Ж.* 33, 702; *C.* 1902 I, 206).

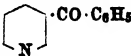


Oxime $C_{13}H_9ON_2 = NC_6H_4 \cdot C(C_6H_5) : N \cdot OH$.

a) **Niedrigschmelzende Form.** Zur Konfiguration vgl. TSCHUGAJEW, *B.* 39, 3387. — B. Aus 2-Benzoyl-pyridin und Hydroxylaminhydrochlorid in Soda-Lösung, neben der hochschmelzenden Form; bei Verwendung von überschüssigem Hydroxylamin überwiegt die niedrigschmelzende Form; Trennung durch Auslese (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 33, 703; *C.* 1902 I, 206). — Hellgelbe Würfel oder Prismen. Monoklin domatisch (v. FEDOROW, *Z. Kr.* 46, 211; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 695). F: 150—152° (TSCH.). — Farbreaktionen mit Metallsalzen: TSCHU. — $Pd(C_{13}H_9ON_2)_2$. Kanariengelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkel-färbung; schwer löslich in heißem Chloroform und Pyridin, sehr schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (TSCHU.). — $Pt(C_{13}H_9ON_2)_2$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Chloroform).

b) **Hochschmelzende Form.** Zur Konfiguration vgl. TSCHUGAJEW, *B.* 39, 3387. — B. s. bei der niedrigschmelzenden Form. — Tetraeder. Rhombisch-bisphenoidisch (v. FEDOROW, *Z. Kr.* 46, 211; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 695). F: 165—167° (TSCH.). — Gibt mit Schmermetall-Salzen keine Farbreaktionen (TSCHU.).

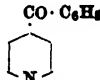
Phenylhydrazon $C_{11}H_{11}N_2 = NC_6H_5 \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Benzoyl-pyridin und Phenylhydrazin in Alkohol und Essigsäure (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 33, 702; *C.* 1902 I, 206). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 136—137°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

2. 3-Benzoyl-pyridin, Phenyl-β-pyridyl-keton $C_{15}H_{13}ON$,  s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(2) auf 147—150° (BERNTSEN, METTEGANG, *B.* 20, 1209; JETTELES, *M.* 17, 517). Beim Erhitzen von 3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt (KIRPAL, *M.* 30, 360). — Krystallinisch. *F.*: 42°; *Kp*₇₆₀: 319° (korr.) (TSCHITSCHIBABIN, *B.* 36, 2711; *Kp.*: 307° (B., M.; K.)). — Liefert bei der Oxydation Pyridin-carbonsäure-(3) (B., M.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und rotem Phosphor im Rohr auf 190° erhält man β-Benzyl-pyridin (T.). Gibt ein bei 143,5° schmelzendes Phenylhydrazon (B., M.). — Hydrochlorid. Nadeln. *F.*: 156° (J.). — $2C_{15}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 245° (J.). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 165° (T.).

Oxime $C_{15}H_{13}ON_2 = NC_6H_5 \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$.

a) Niedrigschmelzende Form. Zur Konfiguration vgl. JETTELES, *M.* 17, 519. — *B.* Bei 4—5-stündigem Kochen von Phenyl-β-pyridyl-keton mit 5—6 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und der berechneten Menge wasserfreiem Natriumcarbonat in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (JETTELES, *M.* 17, 517). Entsteht durch teilweise Umlagerung der höherschmelzenden Form beim Lösen in sehr verd. Salzsäure und Fällen mit Natriumcarbonat (J.). — Krystalle. *F.*: 141—143°. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol. — Mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther entsteht ein Produkt, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure Benzoesäure und Phenyl-β-pyridyl-keton liefert.

b) Hochschmelzende Form. *B.* Beim Kochen von Phenyl-β-pyridyl-keton mit 2½ Mol Hydroxylaminhydrochlorid und der berechneten Menge Natriumcarbonat in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (JETTELES, *M.* 17, 518). — Prismen. *F.*: 162—163°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Äther, ziemlich leicht in kaltem Alkohol. — Geht beim Lösen in sehr verd. Salzsäure und Fällen mit Natriumcarbonat teilweise in die niedrigschmelzende Form über. Gibt mit Phosphorpentachlorid in absol. Äther ein Reaktionsprodukt, das beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° Nicotinsäure, Anilin und Phenyl-β-pyridyl-keton liefert.

3. 4-Benzoyl-pyridin, Phenyl-γ-pyridyl-keton $C_{15}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 4-Benzyl-pyridin mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung bis nahe zum Kochen (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 33, 704; *C.* 1902 I, 206). Aus 4-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3) durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (KIRPAL, *M.* 30, 359). — Tafeln (aus Wasser); Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 72° (T., *Ж.* 33, 705; *C.* 1902 I, 206; K.). *Kp*₇₆₀: 315°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser (T.). — Bei der Reduktion mit Zinkpulver und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad bildet sich Phenyl-γ-pyridyl-carbinol (T., *B.* 37, 1371). — $2C_{15}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. Wird durch heißes Wasser zersetzt (T., *Ж.* 33, 706; *C.* 1902 I, 206). — Pikrat $C_{15}H_{13}ON + C_6H_5O_2N_3$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (v. FEDOROW, *Z. Kr.* 46, 210; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 696). *F.*: ca. 160° (Zers.); sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Methanol, Essigester und Benzol, leicht in Aceton (T., *Ж.* 33, 706; *C.* 1902 I, 206). 

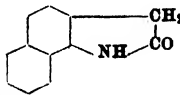
Oxime $C_{15}H_{13}ON_2 = NC_6H_5 \cdot C(C_6H_5):N \cdot OH$.

a) Hochschmelzende Form. *B.* Aus 4-Benzoyl-pyridin und Hydroxylaminhydrochlorid in Natriumcarbonat-Lösung, neben wenig niedrigschmelzendem Oxim (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 33, 706; *C.* 1902 I, 206). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (v. FEDOROW, *Z. Kr.* 46, 210; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 696). *F.*: 176—177° (Zers.).

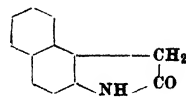
b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der hochschmelzenden Form. — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 152—155° (T.).

Phenylhydrazon $C_{11}H_{11}N_2 = NC_6H_5 \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Benzoyl-pyridin und Phenylhydrazin in Alkohol und Essigsäure (TSCHITSCHIBABIN, *Ж.* 33, 706; *C.* 1902 I, 206). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 181—182°.

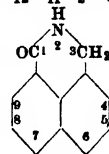
4. 2-Oxo-6,7-benzo-indolin, 6,7-Benzo-oxindol („α-Naphthoxindol“) $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. PSCHORR, KURTZ, *B.* 38, 218. — *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 6,7-Benzo-indol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) mit konz. Salzsäure (HINSBERG, *B.* 21, 116; 41, 1368). —

Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 245° (H., *B.* 21, 117). — Bei der Destillation mit Zinkstaub bildet sich 6,7-Benzo-indol (F., K.). Gibt beim Erwärmen mit Natriumnitrit in Alkohol und Eisessig 6,7-Benzo-isatin-oxim-(3) (Syst. No. 3224) (H., *B.* 21, 117). 

5. **2-Oxo-4.5-benzo-indolin, 4.5-Benzo-oxindol** (α,β -Naphthoxindol¹⁴) $C_{15}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen des Kaliumsalzes der 4.5-Benzo-indol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure auf 80–90° (HINSBERG, *B.* 21, 114; 41, 1368). — Hellgrüne Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 234°; schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Eisessig; leicht löslich in heißer konzentrierter Kalilauge (H., *B.* 21, 114). — Gibt beim Erhitzen mit Barytwasser im Rohr auf 140–150° das Bariumsalz einer nicht näher beschriebenen Säure $C_{12}H_{11}O_2N$ (?) (H., *B.* 21, 115).

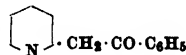


6. **Naphthalimidin** $C_{12}H_9ON$. Stellungsbezeichnung für hiervon abgeleitete Namen in diesem Handbuch s. nebenstehende Formel.



3. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_{11}ON$.

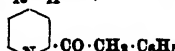

1. **2-Phenacyl-pyridin, ω -[α -Pyridyl]-acetophenon, Phenyl- α -picolyl-keton** $C_{13}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.



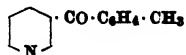
4-Nitro- ω -[α -pyridyl]-acetophenon, [4-Nitro-phenyl]- α -picolyl-keton $C_{13}H_9O_3N_2 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus [4-Nitro-phenyl]- α -picolyl-carbinol (S. 124) und Chromsäure in Essigsäure auf dem Wasserbad (KNICK, *B.* 35, 1165). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol + Äther). *F.*: 160°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_9O_3N_2 + HCl$. Gelbe Blättchen. *F.*: 218°. — $C_{13}H_9O_3N_2 + HCl + HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). *F.*: 77°. — $2C_{13}H_9O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus Wasser). *F.*: 181°. Zersetzt sich bei 187°. — Pikrat $C_{13}H_9O_3N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. *F.*: 175°.

Oxim $C_{13}H_{11}O_3N_2 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Krystalle. *F.*: 152° (KNICK, *B.* 35, 1165). — $C_{13}H_{11}O_3N_2 + HCl$. Hellgelbe Nadeln. Schwärzt sich bei 195°. *F.*: 209°.

Phenylhydrazon $C_{13}H_{11}O_2N_2 = NC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Unbeständig (KNICK, *B.* 35, 1166). — Pikrat $C_{13}H_{11}O_2N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 155°.

2. **β (oder α)-Oxo- α -phenyl- β -[α -pyridyl]-äthan, 2-Phenacyl- oder 2-Phenacyl-pyridin, Desoxybenzazotin** $C_{13}H_{11}ON$, Formel I oder II bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von α -Stilbazol-dibromid (Bd. XX, S. 427) mit konz. I.  $CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ II.  $CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ bis 125° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (LADENBURG, KROENER, *B.* 36, 122). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther). *F.*: 50–51°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. — Reagiert nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Liefert mit Benzoylchlorid in Natronlauge β (oder α)-Benzoyloxy- α -phenyl- β -[α -pyridyl]-äthylen (S. 129). — $C_{13}H_{11}ON + HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert bei 95–100°. — $2C_{13}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). *F.*: 163–164° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Äther. — Pikrat $C_{13}H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 176–177°.

3. **3-p-Tolyl-pyridin, p-Tolyl- β -pyridyl-keton** $C_{13}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-pyridin-carbonsäure-(2) über den Schmelzpunkt (JUST, *M.* 18, 457). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 78°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Petroläther. — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{13}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle.



Oxim $C_{13}H_{13}ON_2 = NC_6H_4 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Krystalle. *F.*: 167°; ziemlich leicht löslich in Alkohol (JUST, *M.* 18, 458).

4. **γ -Oxo- α -phenyl- γ -[α -pyrryl]- α -propylen, 2-Cinnamoyl-pyrrol, Styryl- α -pyrryl-keton** $C_{13}H_{11}ON = \begin{matrix} HC & - & CH \\ || & & || \\ HC & - NH & - C & - CO & - CH & - CH & - C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2-Acetyl-pyrrol mit Benzaldehyd in verd. Kalilauge (CIAMICIAN, DENNSTEDT, *G.* 15, 12; *B.* 17, 2947). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 141–142°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol. — Einw. von Brom in Eisessig: C., D. — $AgC_{13}H_{10}ON$. Unlöslich in Ammoniak.

4. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{13}ON$.

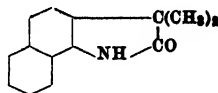
1. γ -Oxo- α -phenyl- γ -[α -pyridyl]-propan, β -Phendäthyl- α -pyridyl-keton $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen der Natriumverbindung des β -Oxo- β -[α -pyridyl]-propionsäure-äthylesters mit Benzylchlorid und Kochen des erhaltenen Öles mit Salzsäure (PINNER, B. 34, 4244). — Nicht unzersetzt destillierbar. — $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 188°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 129°.



2. γ -Oxo- α -phenyl- γ -[5-methyl-pyrrol-(2)]- α -propylen, 2-Methyl-5-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[5-methyl-pyrrol-(2)]-keton $C_{14}H_{13}ON =$
 $HC \text{---} CH$
 $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von 2-Methyl-5-acetyl-pyrrol (S. 276) mit Benzaldehyd und sehr verd. Kalilauge (DENNSTEDT, LEHNE, B. 22, 1919). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Schwer löslich in Alkohol.

3. γ -Oxo- α -phenyl- γ -[3(oder 4)-methyl-pyrrol-(2)]- α -propylen, 3(oder 4)-Methyl-2-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[3(oder 4)-methyl-pyrrol-(2)]-keton $C_{14}H_{13}ON =$
 $HC \text{---} C \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot C \text{---} CH$
 $HC \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ oder $HC \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 3-Methyl-pyrrol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Rohr auf ca. 190° und Kochen des nicht rein erhaltenen 3-Methyl-2 (oder 5)-acetyl-pyrrols mit Benzaldehyd und sehr verd. Kalilauge (DENNSTEDT, LEHNE, B. 22, 1919; D., B. 24, 2560). — Blättchen (aus Alkohol). F: 156—157° (D., L.), 149—150° (D.). Löslich in Alkohol (D., L.).

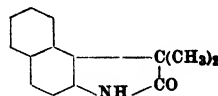
4. 2-Oxo-3.3-dimethyl-6.7-benzo-indolin, 3.3-Dimethyl-6.7-benzo-oxindol $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von N'-Isobutyryl-N- β -naphthyl-hydrazin (Bd. XV, S. 564) mit gebranntem Kalk im Wasserstoffstrom (LIEBER, M. 29, 422). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Alkohol + Wasser). F: 201° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig und Benzol. Die Lösungen fluorescieren rotblau.



1.3.3-Trimethyl-6.7-benzo-oxindol $C_{15}H_{15}ON = C_{10}H_6 \cdot \left\langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_3 \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle \cdot CO$. B. Beim Erhitzen von 3.3-Dimethyl-6.7-benzo-oxindol mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 120—130° (LIEBER, M. 29, 424). — Krystalle (aus Äther). F: 78,5° (unkorr.).

1(P)-Acetyl-3.3-dimethyl-6.7-benzo-oxindol $C_{16}H_{15}O_2N = C_{10}H_6 \cdot \left\langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_3 \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle \cdot CO(?)$. B. Beim Kochen von 3.3-Dimethyl-6.7-benzo-oxindol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (LIEBER, M. 29, 425). — Krystalle (aus Alkohol). F: 106,5°.

5. 2-Oxo-3.3-dimethyl-4.5-benzo-indolin, 3.3-Dimethyl-4.5-benzo-oxindol $C_{14}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von N'-Isobutyryl-N- β -naphthyl-hydrazin (Bd. XV, S. 572) mit gebranntem Kalk im Wasserstoffstrom (LIEBER, M. 29, 426). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Alkohol + Wasser). F: 145,5° (unkorr.). Löslich in Eisessig.



1.3.3-Trimethyl-4.5-benzo-oxindol $C_{15}H_{15}ON = C_{10}H_6 \cdot \left\langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_3 \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle \cdot CO$. B. Beim Erhitzen von 3.3-Dimethyl-4.5-benzo-oxindol mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung im Rohr auf ca. 120° (LIEBER, M. 29, 428). — Krystalle (aus Äther). F: 155,5°.

1(P)-Acetyl-3.3-dimethyl-4.5-benzo-oxindol $C_{16}H_{15}O_2N = C_{10}H_6 \cdot \left\langle \begin{smallmatrix} C(CH_3)_3 \\ N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle \cdot CO(?)$. B. Beim Kochen von 3.3-Dimethyl-4.5-benzo-oxindol mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (LIEBER, M. 29, 428). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139,5° (unkorr.).

5. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{15}ON$.

1. γ -Oxo- α -phenyl- γ -[5-äthyl-pyrrol-(2)]- α -propylen, 2-Äthyl-5-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[5-äthyl-pyrrol-(2)]-keton $C_{15}H_{15}ON =$
 $HC \text{---} CH$
 $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot C_2H_5$. B. Beim Kochen von 5-Äthyl-2-acetyl-pyrrol (S. 277)

mit Benzaldehyd und verd. Alkalilauge (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, B. 19, 2194; D., B. 23, 2564). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (FOCK, B. 23, 2565; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 530). F: 148° (D.), 149—150° (D., Z.). — $AgC_{11}H_{14}ON$. Gelber Niederschlag (D., Z.).

2. **5-Oxo-3,4-dimethyl-2-cinnamal- Δ^2 -pyrrolis., 3,4-Dimethyl-2-cinnamal- Δ^2 -pyrrolon-(5)** $C_{11}H_{15}ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \equiv C \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Erhitzen

von α,β -Dimethyl- γ -cinnamal- $\Delta^{\alpha,\beta}$ -crotonlacton (Bd. XVII, S. 353) mit gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak auf 150° (THIELE, A. 306, 246). Aus der Verbindung $C_{11}H_{15}O_2N$ (Bd. XVII, S. 354) beim Erhitzen auf 130—135° oder beim Behandeln mit Mineralsäuren in der Kälte (T.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 248°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Eisessig. Löst sich in methylalkoholischer Kalilauge mit gelber Farbe und wird beim Verdünnen mit Wasser unverändert ausgefällt.

3. **γ -Oxo- α -phenyl- γ -[4,5-dimethyl-pyrrol-(2)]- α -propylen, 2,3-Dimethyl-5-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[4,5-dimethyl-pyrrol-(2)]-keton**
 $C_{11}H_{15}ON = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CH_3 \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Beim Kochen von 2,3-Dimethyl-5-acetylpyrrol (S. 277) mit Benzaldehyd und verd. Kalilauge (DENNSTEDT, B. 22, 1926). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 166°.

4. **γ -Oxo- α -phenyl- γ -[3,5-dimethyl-pyrrol-(2)]- α -propylen, 2,4-Dimethyl-5-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[3,5-dimethyl-pyrrol-(2)]-keton**
 $C_{11}H_{15}ON = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C \text{---} CH \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus 2,4-Dimethyl-5-acetylpyrrol (S. 277), Benzaldehyd und verd. Kalilauge (DENNSTEDT, B. 22, 1921). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 188°.

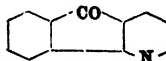
5. **γ -Oxo- α -phenyl- γ -[2,5-dimethyl-pyrrol-(3)]- α -propylen, 2,5-Dimethyl-3-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[2,5-dimethyl-pyrrol-(3)]-keton**
 $C_{11}H_{15}ON = \begin{array}{c} HC \text{---} C \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Beim Kochen von 2,5-Dimethyl-3-acetylpyrrol (S. 277) mit Benzaldehyd und konz. Kalilauge (MAGNANINI, SCHEIDT, G. 22 I, 445; M., G. 23 I, 467). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (LA VALLE, G. 22 I, 447; vgl. NEGRI, G. 23 I, 468; Groth, Ch. Kr. 5, 530). F: 208,5°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Essigsäure, unlöslich in Wasser (M., SCH.).

6. **γ -Oxo- α -phenyl- γ -[5-isopropyl-pyrrol-(2)]- α -propylen, 2-Isopropyl-5-cinnamoyl-pyrrol, Styryl-[5-isopropyl-pyrrol-(2)]-keton**
 $C_{10}H_{17}ON = \begin{array}{c} HC \text{---} CH \\ | \\ (CH_3)_2CH \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Kochen von 5-Isopropyl-2-acetylpyrrol (S. 277) mit Benzaldehyd und verd. Alkalilauge (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, B. 20, 853). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (FOCK; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 530). F: 142—143°.

9. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}ON$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{17}ON$.

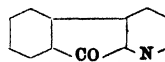
1. **3'-Oxo-Indeno-1',2':2,3-pyridin¹⁾, 2,3(CO)-Benzoylenpyridin, α -Phenylpyridinketon** $C_{15}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Neben 2-Phenylpyridin beim Glühen von 2-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3294) mit Ätzkalk im Vakuum (SERAUF, COBENZL, M. 4, 472, 474). Bei der Destillation von 2,3(CO)-Benzoylenpyridin-dicarbonsäure-(4,6) (Syst. No. 3368) (DOERNER, PETERS, B. 23, 1237). — Hellgelbe, angenehm riechende Blättchen (aus Alkohol) (S., C.), Nadeln (aus Alkohol + Äther) (D., P.). F: 140—142° (S., C.), 141° (D., P.). Kp: 315° (S., C.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in heißem Wasser (S., C.).



¹⁾ Zur Stellungbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Sehr beständig gegen Oxydationsmittel (S., C.). — $2C_{12}H_9ON + 2HCl + PtCl_4$. Hellorange-gelbe Prismen (S., C.). — Pikrat. Rotgelbe Nadeln (aus Äther). F: 197° (D., P.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem (S., C.).

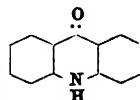
2. 3'-Oxo-[indeno-2':1':2,3-pyridin]¹⁾, 2(CO).3-Benzoylen-pyridin, β -Phenylenpyridinketon $C_{12}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.



B. Bei der Destillation von 2(CO).3-Benzoylen-pyridin-dicarbonsäure-(4.6) (Syst. No. 3368) (DOERNER, PETERS, B. 23, 1242). — Nadeln (aus Wasser). F: 128—129°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. — $2C_{12}H_9ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orange-gelbe Nadeln.

2. Oxo-Verbindungen $C_{13}H_9ON$.

1. 9-Oxo-9,10-dihydro-acridin, Acridon $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel²⁾. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (GRAEBE, LAGODZINSKI, A. 276, 46). — B. Beim Behandeln von N-Phenyl-anthranilsäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Gr., LA., B. 25, 1734; A. 276, 45). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid auf N-Phenyl-anthranilsäure (SCHROETER, EISELE, A. 367, 144). Neben 2-Amino-benzophenon beim Erhitzen von Phenyl-[2-nitro-phenyl]-methan, zweckmäßig in flüssigem Paraffin, auf etwa 300° (KLEGL, B. 42, 591). Beim Erhitzen von 2-Amino-benzophenon mit Bleioxyd auf 300—350° (Gr., ULLMANN, A. 291, 15). Beim Erwärmen von 2,2'-Diamino-benzophenon mit Zinkchlorid oder mit konz. Salzsäure (STAEDEL, B. 27, 3362). Beim Erhitzen von Salicylsäure-anilid (PIOTET, HUBERT, B. 29, 1190). Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-acridon (S. 125) beim Erhitzen im Luftstrom auf 280° (TIEDTKE, B. 42, 625). Bei langsamem Zufügen von Kobaltnitrat-Lösung zu einem siedenden Gemisch aus Acridin und Chlorkalk-Lösung (PIOTET, PATRY, B. 26, 1965). Neben Diacridonyl-(10.10') bei der Oxydation von Acridin (Gr., LA., A. 276, 50, 51) oder 4-Methyl-acridin (Gr., LOCHER, A. 279, 280) mit heißer Chromessigsäure. Aus 3-Phenyl-anthranil (Syst. No. 4199) beim Erhitzen auf 280—300° (KLEGL, B. 42, 593) oder beim Behandeln mit Schwefelsäure und wenig Natriumnitrit bei -15° (BAMBERGER, B. 42, 1721). — Acridon krystallisiert und sublimiert in gelben Nadeln, schmilzt bei 354° (korr.) und destilliert bei höherer Temperatur unzersetzt; es löst sich leicht in heißem Alkohol mit intensiv blauer Fluoreszenz; leicht löslich in heißem Eisessig, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol; löslich in alkoholischer, unlöslich in wäßriger Kalilauge (Gr., LA., B. 25, 1734; A. 276, 45); löst sich in warmer Salzsäure und Jodwasserstoffsäure (Gr., LA.; vgl. KLEGL, B. 42, 593 Anm. 4). — Acridon wird durch Natriumdichromat in siedendem Eisessig zu Diacridonyl-(10.10') (S. 336) oxydiert (Gr., LA., A. 276, 48). Liefert beim Glühen mit Zinkstaub oder Schmelzen mit Kaliumcyanid Acridin, bei der Reduktion mit Natrium-amalgam Acridin und andere Produkte (Gr., LA.). Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Äthyl- oder Amylalkohol erhält man 9,10-Dihydro-acridin (ULLMANN, MAAG, B. 40, 2521). Gibt mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei 120—130° 9-Chlor-acridin (Gr., LA.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und rotem Phosphor auf ca. 200° Thioacridon (S. 338) (EDINGER, ARNOLD, J. pr. [2] 64, 487; KALLE & Co., D. R. P. 120586; C. 1901 I, 1254; Frdl. 6, 491). Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Gegenwart von etwas Alkohol entsteht eine Kaliumverbindung, die durch Wasser zersetzt wird (Gr., LA., A. 276, 46). Reagiert nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin (Gr., LA.). Bleibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auch in Gegenwart von Natriumacetat unverändert (Gr., LA.). Beim Erhitzen der Kaliumverbindung mit Alkyljodiden im Rohr auf 130—140° entstehen die entsprechenden N-Alkyl-acridone (Gr., LA.). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad erhält man 9-[4-Dimethylamino-phenyl]-acridin (Syst. No. 3401) (ULLMANN, BADER, LABHARDT, B. 40, 4796).



N-Methyl-acridon $C_{14}H_{11}ON = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4$. B. Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des Acridons mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 130—140° (GRAEBE, LAGODZINSKI, B. 25, 1736; A. 276, 46). Bei der Oxydation von Acridin-jodmethylat in natronalkalischer Lösung an der Luft oder in Gegenwart von Kaliumferricyanid (DECKER, J. pr. [2] 45, 193; DE., DUNANT, B. 42, 1178; vgl. PIOTET, PATRY, B. 35, 2536). Bei der Oxydation von 10-Methyl-9,10-dihydro-acridin an der Luft (Pl., PA.). Neben anderen Produkten aus 9-Methyl-acridin-jodmethylat beim Behandeln mit Natronlauge (DE., B. 38,

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

²⁾ Zur Frage der Existenz eines desmotropen Acridols vgl. FREUND, M. 17, 396; KLEGL, FEHLE, B. 47 [1914], 1632, 1635; DRECHLER, M. 35 [1914], 544, 546; HELLER, B. 49 [1916], 2758; MARZIN, J. pr. [2] 138 [1933], 99; TANABESCU, RAMONTIANU, Bl. [5] 1 [1934], 547.

2503). Beim Aufbewahren von 10-Methyl-9-benzal-9.10-dihydro-acridin (Bd. XX, S. 521) an feuchter Luft (DE., HOCK, B. 37, 1567). Aus 10-Methyl-9-cyan-9.10-dihydro-acridin (Syst. No. 3263) beim Erwärmen in alkoh. Lösung mit Kaliumhydroxyd sowie bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd in der Kälte (KAUFMANN, ALBERTINI, B. 42, 2006). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203,5° (korr.) (GR., LA.). Sublimierbar (DE., HOCK). Die alkoh. Lösung fluoresciert besonders bei starker Verdünnung blau (DE., J. pr. [2] 45, 193). Unlöslich in kalter alkoholischer Kalilauge (GR., LA.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig erhält man einen gelben Niederschlag, der beim Auflösen in warmer verdünnter Salpetersäure das Dinitrat des Bishydroxymethylats des Diacridyls-(9.9') (Syst. No. 3497) liefert; das mit Mineralsäure versetzte Filtrat enthält 10-Methyl-9.10-dihydro-acridin und das entsprechende Salz des Acridin-hydroxymethylats; längere Einw. (12—36 Stunden) von Zink in Eisessig verbessert die Ausbeute an 10-Methyl-9.10-dihydro-acridin (DE., DV., B. 39, 2720; 42, 1176). Nitrierung: DE., DV., B. 42, 1176 Anm. 1; vgl. LEHMSTEDT, HUNDERTMARK, B. 64 [1931], 2387. N-Methyl-acridon liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 120—130° 9-Chlor-acridin-chlormethylat (O. FISCHER, DEMELER, B. 32, 1309). Gibt beim Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser 10-Methyl-9-oxy-9-phenyl-9.10-dihydro-acridin (Bd. XX, S. 515) (BÜNZLY, DE., B. 37, 576).

N-Methyl-acridon-anil $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C:(N \cdot C_6H_5) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$. B. Das salzsaure Salz entsteht bei Einw. von Anilin auf 9-Chlor-acridin-chlormethylat in wäsr. Lösung; die Base erhält man beim Behandeln des salzsauren Salzes in verdünnter alkoholischer Lösung mit Ammoniak (O. FISCHER, DEMELER, B. 32, 1310). — Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 162—163°. Leicht löslich in Äther und Alkohol. — Spaltet sich beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in N-Methyl-acridon und Anilin. — Salzsaures Salz (N-Methyl-acridon-anil-hydrochlorid) bezw. 9-Anilino-acridin-chlormethylat. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 235°. — $C_{20}H_{16}N_2 + HCl + AuCl_3$ bezw. $C_{20}H_{17}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182—183°. — $2C_{20}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ bezw. $2C_{20}H_{17}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln. F: 242°.

N-Methyl-acridon-β-naphthylimid $C_{24}H_{18}N_2 = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C:(N \cdot C_{10}H_7) \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$. B. Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von β-Naphthylamin auf 9-Chlor-acridin-chlormethylat in wäsr. Lösung; es liefert beim Behandeln mit Ammoniak in verd. Alkohol die freie Base (O. FI., D., B. 32, 1311). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther, fast unlöslich in Wasser. — Salzsaures Salz (N-Methyl-acridon-β-naphthylimid-hydrochlorid) bezw. 9-β-Naphthylamino-acridin-chlormethylat. Rotgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 184—185°. — $C_{24}H_{18}N_2 + HCl + AuCl_3$ bezw. $C_{24}H_{19}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Braunrote Nadeln. F: 166—167°. — $2C_{24}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ bezw. $2C_{24}H_{19}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Ziegelrote Oktaeder. F: 256°.

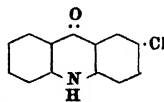
N-Äthyl-acridon $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(C_2H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$. B. Beim Erhitzen der Kaliumverbindung des Acridons mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 130—140° (GRAEBE, LAGODZINSKI, B. 25, 1736; A. 276, 47). — Grünlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 159° (korr.). Leicht löslich in Alkohol mit intensiv blauer Fluorescenz.

N-Phenyl-acridon $C_{19}H_{13}ON = C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$. B. Beim Erwärmen von Triphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GOLDBERG, NIMROVSKY, B. 40, 2450). — Gelbe Krystalle (aus Toluol). F: 276° (korr.) (G., N.). Löst sich mit gelber Farbe in siedendem Amylalkohol, Benzol und Toluol; ziemlich leicht löslich in Eisessig mit intensiv blauer Fluorescenz; sehr schwer löslich in Methanol und Äthylalkohol, unlöslich in Äther und Ligroin (G., N.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und intensiv grüner Fluorescenz, die beim Zufügen von Salpetersäure verschwindet (G., N.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Amylalkohol 10-Phenyl-9.10-dihydro-acridin (ULLMANN, MAAG, B. 40, 2518). Gibt bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis 9-Oxy-9.10-diphenyl-9.10-dihydro-acridin (Bd. XX, S. 517) (U., M.).

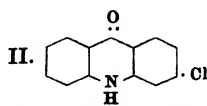
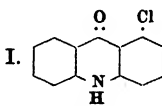
Diacridonyl-(10.10') $C_{30}H_{18}O_2N_2 = OC \left\langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} \right\rangle N-N \left\langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{smallmatrix} \right\rangle CO$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (GRAEBE, LAGODZINSKI, A. 276, 53). — B. Bei der Oxydation von Acridin oder Acridon (GR., LA., A. 276, 50) oder 4-Methyl-acridin (GR., LOCHER, A. 279, 280) mit Natriumdichromat bezw. Kaliumdichromat in siedendem Eisessig. —

Hellgelbe Tafeln (aus Chloroform + Eisessig). F: 251° (Gr., LA.). Leicht löslich in Chloroform, schwer in Eisessig, kaum löslich in Alkohol; unlöslich in alkoh. Alkalihydroxyden (Gr., LA.). — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Acridin (Gr., LA.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Alkohol erhält man hauptsächlich 9.10-Dihydro-acridin (Gr., LA.).

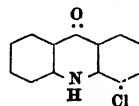
2-Chlor-acridon $C_{13}H_9ONCl$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 4'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, A. 355, 339). Bei Behandlung von 4-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid und Einw. von Aluminiumchlorid auf das entstandene, nicht näher beschriebene Säurechlorid (U., WAGNER, A. 355, 365; 371, 388). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: oberhalb 360° (U.; U., W., A. 355, 365). Leicht löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol, löslich in heißem Eisessig (U.), schwer löslich in Alkohol mit hellgelber Farbe und intensiv blauer bis blauvioletter Fluoreszenz (U.; U., W., A. 355, 365), unlöslich in Ligroin und Benzol (U., W., A. 355, 365). Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blaugrün (U.; U., W., A. 355, 365).



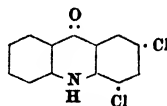
1(oder 3)-Chlor-acridon $C_{13}H_9ONCl$, Formel I oder II. B. Beim Erwärmen von 3'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, A. 355, 338). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: oberhalb 360°. Sehr leicht löslich in siedendem Nitrobenzol, leicht in siedendem Eisessig, sehr schwer in Alkohol mit hellblauer Fluoreszenz.



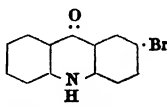
4-Chlor-acridon $C_{13}H_9ONCl$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 2'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, A. 355, 337). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: oberhalb 360°. Leicht löslich in siedendem Eisessig, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Benzol. Die alkoh. Lösung fluoresciert blauviolet, die Lösung in konz. Schwefelsäure blaugrün.



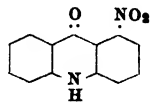
2,4-Dichlor-acridon $C_{13}H_7ONCl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 2',4'-Dichlor-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, A. 355, 340). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: oberhalb 360°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol; leicht löslich in Eisessig mit hellgelber Farbe und blauvioletter Fluoreszenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau.



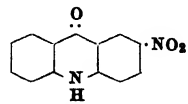
2-Brom-acridon $C_{13}H_9ONBr$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4'-Brom-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, A. 355, 341). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 360°. Fast unlöslich in Ligroin, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Alkohol mit hellgelber Farbe und blauvioletter Fluoreszenz, löslich in siedendem Eisessig mit hellblauer Fluoreszenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure zeigt eine blaugüne Fluoreszenz.



1-Nitro-acridon $C_{13}H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 3'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, A. 355, 332). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin, schwer in Amylalkohol, sehr schwer in Äther, Alkohol und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure, schwer löslich in Essigsäure. — Liefert beim Erwärmen mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure in Gegenwart von etwas Alkohol 1-Amino-acridon (Syst. No. 3427). — Die gelbe, hellgrün fluoreszierende alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Kalilauge orange.

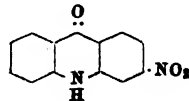


2-Nitro-acridon $C_{13}H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Man kocht 4-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid in thiophenfreiem Benzol, fügt nach dem Erkalten wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu und kocht bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung (ULLMANN, BADER, LABHARDT, B. 40, 4797). — Gelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 360°. Löslich in siedendem Nitrobenzol, sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löst sich in Alkohol in

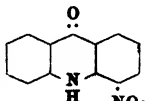


Gegenwart von etwas Natronlauge unter Rotfärbung. — Beim Erwärmen mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid erhält man 2-Nitro-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin (Syst. No. 3401).

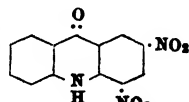
3-Nitro-acridon $C_{17}H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 5-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid in Benzol und kocht die erhaltene Lösung mit Aluminiumchlorid (ULLMANN, WAGNER, A. 355, 364). — Gelbe Nadelchen (aus Nitrobenzol oder viel Essigsäure). Schmilzt oberhalb 350° . Löslich in siedendem Pyridin und Nitrobenzol, sehr schwer löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. Die alkoholisch-alkalische Lösung ist rot.



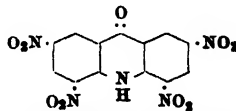
4-Nitro-acridon $C_{17}H_9O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, A. 355, 328). — Orangerote Nadeln (aus Toluol). F: 262° . Leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Toluol, sehr schwer in Äther und Ligroin. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, unlöslich in verd. Säuren. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumsulfid in siedendem Alkohol 4-Amino-acridon (Syst. No. 3427).



2,4-Dinitro-acridon $C_{17}H_7O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4,6-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (COHN, M. 22, 391). Man kocht die 2',4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) in thiophenfreiem Benzol mit Phosphorpentachlorid, fügt nach dem Erkalten wasserfreies Aluminiumchlorid hinzu und kocht bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung (ULLMANN, BADER, LABHARDT, B. 40, 4798). Beim Erhitzen von 2',4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid (SCHROETER, EISLER, A. 367, 115). Beim Kochen von 2',4',6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid mit Nitrobenzol (SCH., EL.). — Orangefelbe (U., B., L.) bis gelbbraune (SCH., EL.) Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 360° (U., B., L.). Sublimierbar (SCH., EL.). Leicht löslich in Pyridin (C.), Nitrobenzol und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther (U., B., L.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in warmer verdünnter Natronlauge mit roter Farbe; unlöslich in Ammoniak (U., B., L.). — Liefert beim Erwärmen mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 2,4-Dinitro-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin (Syst. No. 3401) (U., B., L.).

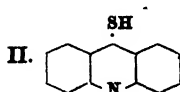
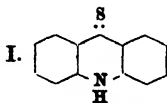


2,4,5,7-Tetranitro-acridon $C_{17}H_5O_7N_7$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LEHMSTEDT, B. 64 [1931], 2383. — *B.* Beim Erhitzen von Thioacridon mit rauchender Salpetersäure im Rohr auf 240° (EDINGER, ARNOLD, J. pr. [2] 64, 488). — Gelbe Krystalle. Schmilzt oberhalb 350° ; sublimierbar; schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; löst sich in heißen Alkalilauge; aus der kirschroten Lösung in Kalilauge scheidet sich die Kaliumverbindung des 2,4,5,7-Tetranitro-acridons in roten Blättchen ab (E., A.).



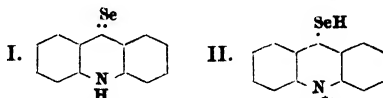
Thioacridon bzw. 9-Mercapto-acridin, Thio-

acridol $C_{17}H_9NS$, Formel I bzw. II. *B.* Beim Erhitzen von Acridin mit Schwefel oder von Acridon mit Schwefel in Gegenwart von rotem Phosphor auf etwa 200° (EDINGER, B. 33, 3770; E., ARNOLD, J. pr. [2] 64, 196, 487; KALLE & Co., D. R. P. 120586; C. 1901 I, 1254; *Frdl.* 6, 491). Beim Kochen von 9-Chlor- oder 9-Brom-acridin mit Natriumsulfid in verd. Alkohol (E., RITSEMA, J. pr. [2] 68, 88). — Braungelbe Nadeln mit H_2O (aus 2%iger Natronlauge). F: 275° (E.; E., A.; E., R.). Verliert beim Trocknen über Schwefelsäure bei 120° das Krystallwasser und nimmt dann rotbraune Farbe an (E., A.). Löslich in Aceton, ziemlich schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in starken Säuren, Alkalien und Ammoniak, unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen; die Salze sind unbeständig und werden durch Wasser vollständig zerlegt; aus der Lösung in konz. Salzsäure scheiden sich grüngelbe Nadeln ab, die beim Trocknen an der Luft unter teilweisem Verlust von Salzsäure violettbraun werden (E., A.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° sowie bei der Oxydation mit Kaliumferrieyanid oder Natriumhypochlorit in alkal. Lösung Acridon, beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 240° 2,4,5,7-Tetranitro-acridon (E., A.). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid oder mit Brom in Gegenwart von rotem Phosphor erhält man 9-Chlor- bzw. 9-Brom-acridin (E.; E., A., J. pr. [2] 64, 471; K. & Co.,

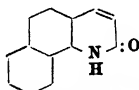


D. R. P. 122607; C. 1901 II, 448; *Frdl.* 6, 491, 492) sowie Di-[acridyl-(9)]-sulfid (S. 133); dieses Nebenprodukt entsteht nicht bei Anwendung von mehr als 1 Tl. Phosphorpentachlorid (E., R., *J. pr.* [2] 68, 85). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 75–80° Thioacridol-methyläther (S. 133). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 150° erhält man ein schwefelfreies, jodhaltiges Produkt, das beim Behandeln mit Soda-Lösung Acridon und wenig Acridin liefert; bei 250° wirkt Methyljodid unter Bildung von jodwasserstoffsäurem Acridin und freiem Jod ein (E., A., *J. pr.* [2] 64, 484). Mit Halogenalkylen in Gegenwart von Natriumäthylat entstehen die entsprechenden Äther, mit Säurechloriden in Gegenwart von Natronlauge die entsprechenden Ester des Thioacridols (E., A., *J. pr.* [2] 64, 477; E., R., *J. pr.* [2] 68, 76). Bei Einw. von 9-Chlor-acridin in Kaliumäthylat-Lösung erhält man Di-[acridyl-(9)]-sulfid (E., R.). — Physiologische Wirkung: E., A., *J. pr.* [2] 64, 492.

Selenoacridon bzw. **Selenoacridol** $C_{13}H_9NSe$, Formel I bzw. II. B. Beim Kochen von 9-Chlor- oder 9-Brom-acridin mit Natriumselenid in verd. Alkohol (EDINGER, RITSEMA, *J. pr.* [2] 68, 88). — Schwarzbraune Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 238°. Löslich in Chloroform und Benzol sowie mit rotvioletter Farbe in Alkohol und Aceton. Unlöslich in verd. Säuren. Die Lösung in alkoh. Natronlauge ist rot. — Zersetzt sich an der Luft in Acridon und Selen. Liefert beim Kochen in Alkohol, Aceton oder Alkalien Acridon. Mit Halogenalkylen oder -arylen erhält man in Gegenwart von Natriumäthylat die entsprechenden Äther des Selenoacridols.

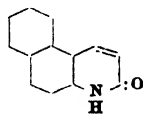


2. **2-Oxo-7.8-benzo-1.2-dihydro-chinolin, 7.8-Benzo-chinolon-(2), 7.8-Benzo-carbostyryl** („1-Naphthochinolon“) $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.



1-Methyl-7.8-benzo-chinolon-(2), 1-Methyl-7.8-benzo-carbostyryl $C_{14}H_{11}ON = C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$. B. Beim Behandeln von 7.8-Benzo-chinolin-jodmethylat mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung oder mit Quecksilberoxyd in Wasser (CLAUS, IMHOFF, *J. pr.* [2] 57, 77). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 174–175°; leicht löslich in Äther und Benzol; unlöslich in verd. Salzsäure (CL., I.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180° 2-Chlor-7.8-benzo-chinolin (O. FISCHER, *B.* 32, 1306). — $2C_{14}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Gelblicher Niederschlag. F: 262–265° (Zers.) (CL., I.). Sehr unbeständig. Wird durch Wasser und verd. Salzsäure leicht gespalten.

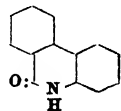
3. **2-Oxo-5.6-benzo-1.2-dihydro-chinolin, 5.6-Benzo-chinolon-(2), 5.6-Benzo-carbostyryl** („2-Naphthochinolon“) $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel.



1-Methyl-5.6-benzo-chinolon-(2), 1-Methyl-5.6-benzo-carbostyryl $C_{14}H_{11}ON = C_{10}H_7 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{smallmatrix}$. B. Beim Behandeln von 5.6-Benzo-chinolin-

jodmethylat mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung oder mit Quecksilberoxyd in Wasser (CLAUS, BESELER, *J. pr.* [2] 57, 57). — Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 183° (Zers.) (CL., B.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 180° 2-Chlor-5.6-benzo-chinolin (O. FISCHER, *B.* 32, 1307).

4. **9-Oxo-9.10-dihydro-phenanthridin, Phenanthridon** $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 9-Oxy-phenanthridin, S. 134.



N-Methyl-phenanthridon $C_{14}H_{11}ON = \begin{smallmatrix} C_6H_5-CO \\ C_6H_5-N \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. B. Beim Schmel-

zen von Phenanthridon mit Kaliumhydroxyd und Erhitzen der gepulverten Schmelze mit Methyljodid auf 150–160° (GRAEBE, WANDER, *A.* 276, 252). Beim Erhitzen von 10-Methyl-9-oxy-9.10-dihydro-phenanthridin (S. 129) in alkal. Lösung im Wasserdampfstrom oder mit Kaliumferricyanid (PIOTET, PATRY, *B.* 26, 1966; 35, 2535; vgl. TINKLER, *Soc.* 89, 859). Aus 10-Methyl-9.10-dihydro-phenanthridin durch spontane Oxydation an der Luft (PI., PA., *B.* 35, 2536). Beim Diazotieren von Anthranilsäure-methylanilid und Kochen der Diazonium-Lösung (PI., GONSET, *C.* 1897 I, 414). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108,5° (korr.) (GR., W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser, verd. Mineralsäuren und Alkalien (PI., PA., *B.* 26, 1966).

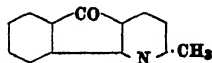
N-Äthyl-phenanthridon $C_{15}H_{13}ON = \begin{array}{c} C_6H_4-CO \\ | \\ C_6H_4-N \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. Beim Schmelzen von

Phenanthridon mit Kaliumhydroxyd und Erhitzen der gepulverten Schmelze mit Äthyljodid auf 150–160° (GR., W., A. 276, 253). Beim Behandeln von 10-Äthyl-9-oxy-9.10-dihydro-phenanthridin (S. 129) mit alk. Kaliumferricyanid-Lösung (PI., PA., B. 26, 1967). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89° (korr.) (GR., W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Wasser; löst sich nicht in Mineralsäuren und Alkalien (PI., PA.).

N-Benzyl-phenanthridon $C_{20}H_{15}ON = \begin{array}{c} C_6H_4-CO \\ | \\ C_6H_4-N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Schmelzen

von Phenanthridon mit Kaliumhydroxyd und Erhitzen der gepulverten Schmelze mit Benzylchlorid auf 150–160° (GR., W., A. 276, 253). Beim Erhitzen von Phenanthridin mit Benzylchlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kaliumferricyanid in Natronlauge (PI., PA., B. 26, 1967). — Prismen (aus Alkohol). F: 112,5° (korr.) (GR., W.), 115° (PI., PA.). Löslich in Alkohol (GR., W.).

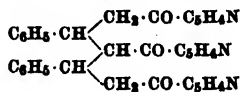
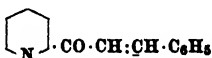
5. **3'-Oxo-6-methyl-*[indeno-1.2':2.3-pyridin]*¹⁾, 6-Methyl-2.3(CO)-benzoylen-pyridin** $C_{13}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen des Monoimids des 1.3.2^o-Trioxo-2-[buten-(2')-yl]-hydrindens (Bd. VII, S. 870) mit konz. Essigsäure (ERRERA, CASARDI, G. 35 I, 8). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,68) und Phosphor im Rohr auf 180° 6-Methyl-2.3(CH₃)-benzoylen-pyridin (Bd. XX, S. 444). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in konz. Salzsäure.



Oxim $C_{13}H_{11}ON_2 = NC_6H_4(CH_3):N \cdot OH$. B. Beim Erhitzen von 6-Methyl-2.3(CO)-benzoylen-pyridin mit salzsaurem Hydroxylamin in alk. Lösung (E., C., G. 35 I, 8). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 256–257°. Löslich in Alkohol und Xylol, schwer löslich in Benzol und Petroläther, unlöslich in Wasser.

3. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}ON$.

1. **γ-Oxo-α-phenyl-γ-[α-pyridyl]-α-propylen, Styryl-α-pyridyl-keton, 2-Cinnamoyl-pyridin** $C_{14}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei Einw. von Benzaldehyd auf 2-Acetyl-pyridin in Gegenwart von verd. Natronlauge (C. ENGLER, A. ENGLER, B. 35, 4061). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 75°. — Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Methyl-α-pyridyl-keton auf dem Wasserbad „Benzal-bis-methyl-α-pyridyl-keton“ $C_6H_5 \cdot CH(CH_3 \cdot CO \cdot C_5H_4N)_2$ (Syst. No. 3601); dieses reagiert mit Styryl-α-pyridyl-keton in alkoh. Natronlauge unter Bildung von „Dibenzal-tris-methyl-α-pyridyl-keton“ (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3889). — Hydrochlorid. Gelbgrün. F: 150–153°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Gelb. F: 173° (Zers). — $2C_{14}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Tiefgelber, krystallinischer Niederschlag.

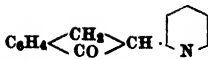


[2-Nitro-styryl]-α-pyridyl-keton $C_{14}H_{10}O_2N_2 = NC_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$.

a) Höherschmelzende Form $C_{14}H_{10}O_2N_2 = NC_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Entsteht neben der niedrigerschmelzenden Form und geringen Mengen [β-Oxy-β-(2-nitro-phenyl)-äthyl]-α-pyridyl-keton und Indigo beim Versetzen einer Lösung von 3 Tln. Methyl-α-pyridyl-keton und 3,7 Tln. 2-Nitro-benzaldehyd in 150 Vol.-Tln. 50%iger Alkohol mit 1 Vol.-Tl. 10%iger Natronlauge unterhalb 0° (C. ENGLER, A. ENGLER, B. 35, 4064). — Grüne Blättchen (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Chloroplatinat. Hellgelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 180°.

b) Niedrigerschmelzende Form $C_{14}H_{10}O_2N_2 = NC_6H_4 \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Versetzen einer Lösung von 5 Tln. Methyl-α-pyridyl-keton und 0,3 Tln. 2-Nitro-benzaldehyd in 50 Vol.-Tln. Alkohol mit 2–3 Vol.-Tln. 10%iger Natronlauge unterhalb 0° (C. E., A. E., B. 35, 4065). Bei der Einw. von alkoh. Natronlauge oder Essigsäureanhydrid auf [β-Oxy-β-(2-nitro-phenyl)-äthyl]-α-pyridyl-keton (C. E., A. E.). — Hellgelbe Nadeln oder Warzen (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in Benzol und Aceton; in Alkohol und Äther schwerer löslich als die höherschmelzende Form. — Liefert beim Kochen der alkoh. Lösung mit Natronlauge und nachfolgenden Ansäuern Indigo. Reagiert mit Brom in Eisessig unter Bildung einer bei 120° schmelzenden Verbindung. Liefert mit 2 Mol Phenylhydrazin ein bei 137° schmelzendes Phenylhydrazon (gelbe Krystalle). — $C_{14}H_{10}O_2N_2 + HCl + AuCl_3$. Dunkelgelber Niederschlag. — $2C_{14}H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 174°.

¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

2. **2-[1-Oxo-hydrindyl-(2)]-pyridin, 1-Oxo-2-[α -pyridyl]-hydrinden, 2- α -Pyridyl-hydrinden-(1)** $C_{14}H_{11}ON$,  s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Kohlensäure in die ätzalkalische Lösung des salzsauren Salzes der Dihydro- α -stilbazol-carbonsäure-(2') (Syst. No. 3262) oder beim Versetzen der wäßr. Lösung dieses Salzes mit Alkalicarbonat (GAEBELÉ, *B.* 36, 3917). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 207,5—208°. Löslich in Alkohol und Aceton.

3. **2-Oxo-3-phenyl-indolin, 3-Phenyl-oxindol** $C_{14}H_{11}ON$ = $C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CO}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von β -Phenacetyl-phenylhydrazin (Bd. XV, S. 262) mit Kalk auf 190—200° (BRUNNER, *M.* 18, 547). — Rötliche Blättchen. *F.*: 183°. Löslich in Alkohol und Benzol. Fast unlöslich in verd. Säuren, löslich in Kalilauge. — Reduziert sodaalkalische Kaliumpermanganat-Lösung und ammoniakalische Silber-Lösung. Gibt mit FEHLINGScher Lösung einen farblosen Niederschlag, ohne Kupferoxydul abzuscheiden. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Verreiben mit Kaliumdichromat dunkelbraun.

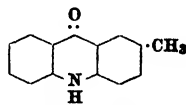
1-Acetyl-3-phenyl-oxindol $C_{16}H_{13}O_2N$ = $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5):O$. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-oxindol mit Essigsäureanhydrid (*B.*, *M.* 18, 548). — Säulen (aus verd. Alkohol). *F.*: 103°.

x-Brom-3-phenyl-oxindol $C_{14}H_{10}ONBr$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 3-Phenyl-oxindol in Eisessig mit überschüssigem Bromwasser (*B.*, *M.* 18, 548). — Säulen. *F.*: 191°. — Spaltet beim Kochen mit alkoh. Kalilauge kein Brom ab.

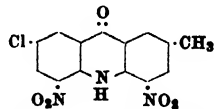
4. **3-Oxo-1-phenyl-isotindolin, 3-Phenyl-phthalimidin** $C_{14}H_{11}ON$ = $C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \cdot \text{NH}$.

2,3-Diphenyl-phthalimidin $C_{20}H_{15}ON$ = $C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Oxy-2,3-diphenyl-phthalimidin vom Schmelzpunkt 221° (Bd. XII, S. 524) mit Zink in 90%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (H. MEYER, *M.* 28, 1219). Beim Kochen von 3-Phenyl-phthalid (Bd. XVII, S. 361) mit Anilin und salzsaurem Anilin (M.). — Krystalle (aus verd. Methanol). *F.*: 195°. Löslich in Aceton und Methanol.

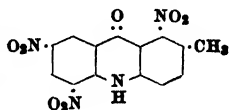
5. **9-Oxo-2-methyl-9.10-dihydro-acridin, 2-Methyl-acridon (2-Methyl-acridol)** $C_{14}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von *N*-p-Tolyl-anthraniisäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GRAEBE, KAHN, *A.* 279, 272). Beim Erhitzen von Salicylsäure-*p*-toluidid (PICTET, HUBERT, *B.* 29, 1191). — Gelbe Nadeln. *F.*: 338° (korr.) (GR., K.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol oder Eisessig, löslich in alkoh. Kalilauge; die alkoh. Lösung zeigt eine intensiv blaue Fluorescenz (GR., K.). — Gibt beim Glühen mit Zinkstaub im Rohr 2-Methyl-acridin, beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid nicht näher beschriebenes 9-Chlor-2-methyl-acridin (GR., K.).



7-Chlor-4,5-dinitro-2-methyl-acridon $C_{14}H_9O_3N_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 5'-Chlor-2'-amino-6-oxy-3-methyl-benzophenon mit Salpetersäure (D: 1,4) (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 39, 1937). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 250°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig. Löst sich mit tieferer Farbe in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge; aus der Lösung scheiden sich violette Nadeln der Alkali-Verbindung ab, die durch Wasser zersetzt wird. — Läßt sich weder durch Zinn und Salzsäure, noch durch Natriumamalgam oder Zinkstaub reduzieren. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und Phosphor entsteht eine farblose, bald verharzende Substanz.

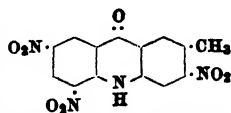


1.5.7-Trinitro-2-methyl-acridon $C_{14}H_9O_6N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4.6.3'-Trinitro-4'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit Schwefelsäure (D: 1,82) auf dem Wasserbad (CURTITA, *G.* 36 I, 331). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 320°. Löslich in Essigsäure und Xylol, schwer löslich in Benzol



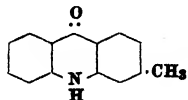
und Äther, unlöslich in Wasser. Löst sich in warmer Soda-Lösung unter Bildung der Natriumverbindung. — $NaC_{14}H_9O_2N_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Carminrote Nadeln (aus Alkohol). Entzündet beim Erhitzen. Löslich in warmem Alkohol und warmer Soda-Lösung. Wird durch Wasser zersetzt.

3.5.7-Trinitro-2-methyl-acridon $C_{14}H_9O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5.2'.4'-Trinitro-4-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf 130—135° (EBERER, MALTESE, *G.* 36 II, 381). — Braune Nadeln (aus Essigsäure oder Benzol). *F.*: 253° (Zers.). Löslich in Xylol und Essigsäure, schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Die neutralen oder sauren Lösungen sind braungelb, die alkalischen carminrot.

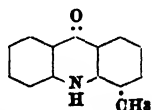


6. 9-Oxo-3-methyl-9.10-dihydro-acridin, 3-Methyl-acridon (3-Methyl-acridol) $C_{14}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-anthranil (Syst. No. 4199) in flüssigem Paraffin (KLIEGL, *B.* 42, 593). Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine auf —10° abgekühlte Lösung von 3-p-Tolyl-anthranil in konz. Schwefelsäure (BAMBERGER, *B.* 42, 1719). Beim Erhitzen von Salicylsäure-m-toluidid (SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* 95, 444). — Nadelchen (aus Eisessig) (KL.) oder gelbe Krystalle (durch Sublimation) (SE., SH.; *vgl.* LEHMSTEDT, *B.* 65 [1932], 837). Leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Alkohol mit hellblauer Fluorescenz; schwer löslich in heißem Äther, heißem Benzol und kaltem Chloroform, sehr schwer in Petroläther; löst sich in kalter alkalischer Kalilauge mit orangefarbener Farbe und grünlichgelber Fluorescenz (B.). — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. Spaltet an der Luft oder beim Erwärmen mit Wasser Chlorwasserstoff ab (KL.).



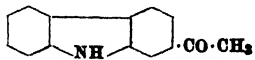
7. 9-Oxo-4-methyl-9.10-dihydro-acridin, 4-Methyl-acridon (4-Methyl-acridol) $C_{14}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von N-o-Tolyl-anthraniolsäure mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GRAEBE, LOCHER, *A.* 279, 278). Beim Erhitzen von Salicylsäure-o-toluidid (PIOTET, HUBERT, *B.* 29, 1191). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 345—346° (korr.); sublimierbar; ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol mit intensiv blauer Fluorescenz, unlöslich in Wasser; unlöslich in wäßr. Alkalien, leicht löslich in alkoh. Kalilauge (GR., L.). — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub 4-Methyl-acridin (GR., L.).



4.10-Dimethyl-acridon $C_{14}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N(CH_3) \end{smallmatrix} C_6H_5 \cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 4-Methyl-acridon mit gepulvertem Kaliumhydroxyd auf 180° und läßt überschüssiges Methyljodid auf die entstandene Kaliumverbindung bei 140—150° einwirken (GRAEBE, LOCHER, *A.* 279, 279). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 183—184°. Leicht löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz.

8. 2'-Oxo-2-dihyl-carbazol, 2-Acetyl-carbazol, Methyl-carbazolyl-(2)-keton $C_{14}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution *vgl.* I. G. Farbenind., D. R. P. 555312;

C. 1932 II, 2532; *Frdl.* 19, 798. — *B.* Beim Kochen von 2.9-Diacetyl-carbazol mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (BORSCHKE, FEISE, *B.* 40, 381). — Krystalle (aus Alkohol oder Toluol). *F.*: 227° (B., F.). — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Carbazol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3263) (B., F.; *vgl.* I. G. Farbenind.). Reagiert mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumäthylat unter Bildung von 2-Cinnamoyl-carbazol (S. 362) (B., F.).



Oxim $C_{14}H_{11}ON_2 = HNC_{12}H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von 2-Acetyl-carbazol mit salzsauerm Hydroxylamin und Soda auf dem Wasserbad (B., F., *B.* 40, 381). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 253° (B., F.), 278° (PLANT, WILLIAMS, *Soc.* 1934, 1143).

Semicarbazon $C_{14}H_{14}ON_4 = HNC_{12}H_7 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Schuppen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 360° (B., F., *B.* 40, 381).

2.9-Diacetyl-carbazol $C_{16}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NC_{12}H_7 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution *vgl.* I. G. Farbenind., D. R. P. 555312; *C.* 1932 II, 2532; *Frdl.* 19, 798. — *B.* Beim Erwärmen von 9-Acetyl-carbazol in Schwefelkohlenstoff mit Acetylbromid und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (BORSCHKE, FEISE, *B.* 40, 380). — Bräunliche Krystalle. *F.*: 104° (B., F.). — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 2-Acetyl-carbazol (s. o.) (B., F.).

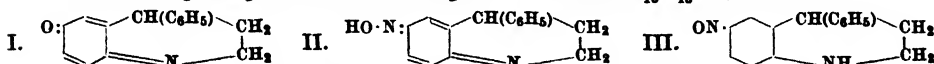
Oxim $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NC_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot OH$. B. Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 2,9-Diacetyl-carbazol mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf dem Wasserbad (B., F., B. 40, 380). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 172°.

4. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{13}ON$.

1. **2-Oxo-3-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 3-Phenyl-3.4-dihydro-carbostyryl, 3-Phenyl-hydrocarbostyryl** $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \quad CO \end{matrix}$. B.

Man behandelt 2-Nitro- α -phenyl-zimtsäure (F: 195—196°) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit überschüssigem 3%igem Natriumamalgam bei 50°, verdampft den Alkohol, bringt das teilweise ausfallende Natriumsalz der α -Phenyl- β -[2-amino-phenyl]-propionsäure durch Zusatz von Wasser in Lösung und säuert mit Salzsäure an (OGIALORO, ROSINI, G. 20, 400; BAKUNIN, G. 25 I, 178; vgl. PSCHOBB, B. 29, 500). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (O., R.; B.), 169° (PSCH.). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, Chloroform, Xylol und Toluol, schwer löslich in Äther und Petroläther (B.).

2. **6-Oxo-4-phenyl-2.3.4.6-tetrahydro-chinolin** $C_{15}H_{13}ON$, Formel I.



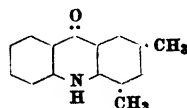
6-Oximino-4-phenyl-2.3.4.6-tetrahydro-chinolin bzw. **6-Nitroso-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin** $C_{15}H_{13}ON$, Formel II bzw. III. B. Bei allmählichem Versetzen von 1-Nitroso-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin in Eisessig mit alkoh. Salzsäure bei 30° (KOENIGS, MEMBERG, B. 28, 1044; Höchster Farbw., D. R. P. 79385; *Frdl.* 4, 1143). — Grüne Blättchen (aus Äther). F: 199,5° (Zers.) (K., M.). — Liefert beim Kochen mit 10%iger Salzsäure 6-Amino-4-phenyl-chinolin (Syst. No. 3400) (K., M.; Hö. Fa.).

3. **3-Oxo-1-benzyl-isotindolin, 3-Benzyl-phthalimidin** $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{matrix} NH$. B. Beim Kochen von 3-Benzal-phthalimidin oder 3-[α -Brom-benzal]-phthalimidin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, B. 18, 1262, 2444; 20, 2864). Beim Behandeln von 1-Benzyl-phthalazon-(4) (Syst. No. 3572) in Eisessig mit Zink und Salzsäure (D: 1,19) (BROMBERG, B. 29, 1435). Bei der Reduktion von Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid in alkoh. Lösung mit 2%igem Natriumamalgam (GA., GIEBE, B. 29, 2525). Beim Kochen von ms.ms-Dichlor-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (GA., STELZNER, B. 29, 2744). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 135—137° (GA., B. 18, 1262), 137° (BR.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig (BR.). — Liefert bei der Einw. von Phosphoroxychlorid eine Base $(C_{15}H_{11}N)_2(?)$ (s. u.) (GA., B. 20, 2864; GA., ST.). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf 3-Benzyl-phthalimidin in Benzol erhält man 2-Nitroso-3-benzyl-phthalimidin (GA., B. 18, 1263).

Base $C_{15}H_{13}N_2(?) = (C_{15}H_{11}N)_2(?)$. B. Man erwärmt 3-Benzyl-phthalimidin mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad bis zum Aufhören der Chlorwasserstoff-Entwicklung, kocht das Reaktionsprodukt mit Wasser aus, löst den Rückstand in siedendem Alkohol und übersättigt die filtrierte Lösung mit Ammoniak (GABRIEL, B. 20, 2864). — Orangerote bis zinnoberrote Nadeln (aus Benzol). Löslich in Benzol und heißem Chloroform, sehr schwer löslich in Alkohol (GA.). — Beim Einleiten von Chlor in die Lösung der Base in Eisessig erhält man ms.ms-Dichlor-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid (Bd. X, S. 756) (GA., STELZNER, B. 29, 2743). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,4) entsteht 3-[α -Nitro-benzal]-phthalimidin (S. 350) (GA., ST.). Schwache Base; liefert mit Säuren alkohollösliche Salze, die durch viel Wasser zersetzt werden und auch in trockenem Zustand unbeständig sind (GA.). — Pikrat $(C_{15}H_{11}N)_2 + C_6H_5O_7N_3$. Cantharidengrüne, im durchfallenden Licht rotviolette Säulen (GA.).

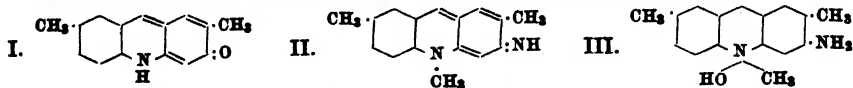
2-Nitroso-3-benzyl-phthalimidin $C_{15}H_{13}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{matrix} N \cdot NO$. B. Bei Einw. von nitrosen Gasen auf 3-Benzyl-phthalimidin in Benzol (GABRIEL, B. 18, 1263). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 92—93°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

4. **9-Oxo-2.4-dimethyl-9.10-dihydro-acridin, 2.4-Dimethyl-acridon (2.4-Dimethyl-acridol)** $C_{17}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-anthranilsäure mit 86—87%iger Schwefelsäure (KAUFMANN, A. 279, 285). — Gelbe Nadeln (durch Sublimation). F: 294°. Ziemlich leicht



löslich in heißem Eisessig und heißem Alkohol; die alkoh. Lösung fluoresciert intensiv blau. Leicht löslich in alkoh. Kalilauge. — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub 2,4-Dimethyl-acridin, beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 130° 9-Chlor-2,4-dimethyl-acridin.

5. **3-Oxo-2,7-dimethyl-3,10-dihydro-acridin** $C_{17}H_{15}ON$, Formel I.



8 - Imino - 2,7,10 - trimethyl - 3,10 - dihydro - acridin $C_{17}H_{15}N_2$, Formel II, s. bei 3-Amino-2,7,10-trimethyl-acridiniumhydroxyd, Formel III, Syst. No. 3399.

6. **3-Oxo-3(oder 6)-methyl-2-dihyl-carbazol, 3(oder 6)-Methyl-2-acetyl-carbazol** $C_{18}H_{13}ON$, Formel IV oder V. Konstitution analog 2-Acetyl-carbazol, S. 342. —



B. Beim Erwärmen von 3(oder 6)-Methyl-2,9-diacetyl-carbazol (s. u.) mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (BORSCHKE, FEISE, B. 40, 386). — Warzen (aus Toluol). F: ca. 200° .

3(oder 6) - Methyl - 2,9 - diacetyl - carbazol $C_{17}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NC_8H_5(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. Konstitution analog 2,9-Diacetyl-carbazol, S. 342. — B. Beim Erhitzen von 3-Methyl-carbazol mit Essigsäureanhydrid auf $220-240^{\circ}$ und Behandeln des Reaktionsprodukts in Schwefelkohlenstoff mit Acetyl bromid in Gegenwart von Aluminiumchlorid (BORSCHKE, FEISE, B. 40, 385). — Gelbliche Nadeln (aus Toluol + Petroläther). F: 131° (B., F.). — Gibt beim Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 3(oder 6)-Methyl-2-acetyl-carbazol, beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 3(oder 6)-Methyl-carbazol-carbonsäure-(2) (B., F.; vgl. I. G. Farbenind., D.R.P. 555 312; C. 1932 II, 2532).

5. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{15}ON$.

1. **5-Oxo-2,3-diphenyl-pyrrolidin, 2,3-Diphenyl-pyrrolidon-(5)** $C_{16}H_{15}ON = H_2C-CH \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5$. B. Bei der Reduktion von 1-Anilino-2,3-diphenyl- $\Delta^2(1)$ -pyrrolon-(5) (S. 351) mit Natrium in siedendem Amylalkohol (KLINGEMANN, A. 269, 139). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207° .

2. **6-Oxo-2-methyl-4-phenyl-2,3,4,6-tetrahydro-chinolin** $C_{16}H_{15}ON$, Formel VI.

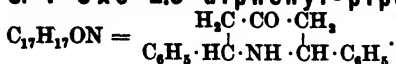
6-Oximino-2-methyl-4-phenyl-2,3,4,6-tetrahydro-chinolin bzw. 6-Nitroso-2-methyl-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin $C_{16}H_{15}ON$, Formel VII bzw. VIII.



B. Beim Versetzen einer essigsäuren Lösung von 1-Nitroso-2-methyl-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin mit alkoholischer Salzsäure (Höchster Farb., D. R. P. 79385; *Frdl.* 4, 1143). — Grüne Blättchen. Zersetzt sich bei 164° . Leicht löslich in heißem Alkohol und verdünnten Säuren. — Liefert beim Kochen mit 10%iger Salzsäure 6-Amino-2-methyl-4-phenyl-chinolin (Syst. No. 3400). — Hydrochlorid. Braune Nadelchen. Schwer löslich in Wasser.

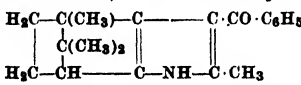
3. **3-Oxo-1-p-tolubensyl-isotindolin, 3-p-Xylyl-phthalimidin** $C_{16}H_{15}ON = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \end{matrix} \cdot NH$. B. Beim Kochen von 3-p-Xylyliden-phthalimidin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (RUHMANN, B. 24, 3969). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 149° . — Einw. von Phosphoroxychlorid: R.

6. 4-Oxo-2,6-diphenyl-piperidin, 2,6-Diphenyl-piperidon-(4)

12.6-Triphenyl-piperidon-(4) $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{ON} = \begin{array}{c} \text{H}_5\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

B. Bei der Kondensation von Benzalanilin mit Aceton in Alkohol (CH. MAYER, *Bl.* [3] 31, 985), neben α -[α -Anilino-benzyl]- α' -benzal-aceton (PETRENKO-KRITSCHENKO, *B.* 42, 3694). Bei mehr-tägigem Aufbewahren einer alkoh. Lösung von Benzalanilin und Benzalacetone (M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205° (M.). — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub ein bei 106–107° schmelzendes Reduktionsprodukt (M.). Spaltet sich in mit Chlorwasserstoff gesättigter Benzol-Lösung in Anilin und Dibenzalacetone (P.-K.). — Das Oxim schmilzt bei 220° bis 221° (M.).

7. 5-Methyl-4-benzoyl-[bornyleno-3'2':2,3-pyrrol]¹⁾, 2,4-Dimethyl-4,7-isopropyliden-3-benzoyl-4,5,6,7-tetrahydro-indol, „2-Methyl-3-benzoyl-camphenpyrrol“ $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{ON}$, s. neben-

stehende Formel. B. Man läßt alkoh. Natriumäthylat auf Benzoylacetone-mono-[campheryl-(3)-imid] einwirken und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 100° (DUDEN, TREFF, *A.* 313, 57). —  Hellgelbe Prismen (aus Benzol). F: 256°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

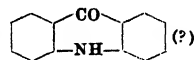
Phenylhydrazon $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Beim Kochen von 2,4-Dimethyl-4,7-isopropyliden-3-benzoyl-4,5,6,7-tetrahydro-indol mit Phenylhydrazin in Eisessig (DUDEN, TREFF, *A.* 313, 58). — Blättchen (aus Benzol). F: 132°.

N-Acetylderivat $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C} \cdot \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Beim Kochen von 2,4-Dimethyl-4,7-isopropyliden-3-benzoyl-4,5,6,7-tetrahydro-indol mit Essigsäureanhydrid (D., T., *A.* 313, 58). — Prismen (aus Methanol). F: 104–105°.

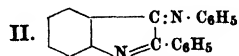
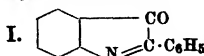
10. Monooxo-Verbindungen $\text{C}_n\text{H}_{2n-19}\text{ON}$.

1. 1.8-Carbonyl-carbazol(?) („Diphenylenimidoketon“)

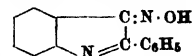
$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{ON}$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 1.8.9-Benzeyl-carbazol (?) (Bd. XX, S. 525) mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (BIZZARRI, *G.* 23 I, 1). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzol). F: 177–179°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Äther. — Liefert mit Essigsäureanhydrid ein N-Acetylderivat (farblose Krystalle; F: 152°), mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung ein N-Nitrosoderivat (gelbe Krystalle; F: 128,5°).

2. Oxo-Verbindungen $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ON}$.1. 3-Oxo-2-phenyl-indolenin $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ON}$, Formel I.

3-Phenylimino-2-phenyl-indolenin $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3$, Formel II. B. Bei der Einw. von Nitrosobenzol auf 2-Phenyl-indol in heißem Alkohol in Gegenwart von etwas alkoh. Kalilauge (ANGELI, MORELLI, *R. A. L.* [5] 17 I, 701). — Rotgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.



3-Oximino-2-phenyl-indolenin (3-Nitroso-2-phenyl-indol) $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ON}_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Phenyl-indol bei der Einw. von Natriumnitrit in Eisessig (MÖHLAU, *B.* 15, 2487; 18, 166; E. FISCHER, *A.* 236, 134; F., SCHMITT, *B.* 21, 1073) oder von Isoamylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (SPICA, ANGELICO, *G.* 29 II, 51). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 3-Oxo-2-phenyl-indolenin-1-oxyd mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von alkoh. Kalilauge (ANGELI, ANGELICO, *R. A. L.* [5] 13 I, 258; 15 II, 766). Aus 3-Oximino-2-phenyl-indolenin-1-oxyd beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr auf

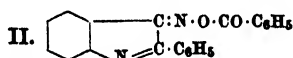
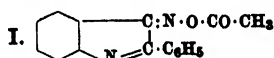


¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

160° oder beim Kochen mit Hydroxylamin oder Hydrazin in alkal. Lösung (A., A., R. A. L. [5] 13 I, 257; 15 II, 764, 765). — Gelbe Prismen oder Blättchen (aus Anilin und Eisessig). F: ca. 258° (Zers.) (F., SCH.), 259° (A., A., R. A. L. [5] 15 II, 764). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Mö., B. 15, 2487). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt (Mö., B. 15, 2488). Leicht löslich in warmer Alkalilauge (Mö., B. 15, 166; F., SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 3-Nitro-2-phenyl-indol und N-Benzoyl-anthranilsäure (A., A., G. 30 II, 269, 272, 276). 3-Nitro-2-phenyl-indol entsteht auch bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in heißer essigsaurer Lösung (A., A., G. 30 II, 272, 277). Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig bildet sich neben 3-Nitro-2-phenyl-indol etw. 3,5(?) -Dinitro-2-phenyl-indol (A., A., G. 30 II, 272, 275, 279). Die Reduktion mit Zinkstaub in alkoh. Salzsäure liefert 3-Amino-2-phenyl-indol (F., SCH.). Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Natrium- oder Silbersalz entsteht der entsprechende Äthyläther (ANGELI, MORELLI, R. A. L. [5] 17 I, 698; vgl. CASTELLANA, D'ANGELO, R. A. L. [5] 14 II, 148; G. 36 II, 59). Gibt nicht die LIEBERMANNSCHE Reaktion (Mö., B. 15, 2489; 18, 166; F., SCH.). — $NaC_{10}H_9ON_3$. Goldgelbe Nadeln (Mö., B. 18, 166). — $C_{14}H_{10}ON_3 + HCl$. Zinnoberrote Prismen. Wird beim Erwärmen mit Wasser hydrolysiert (Mö., B. 15, 2488). — $C_{14}H_{10}ON_3 + HNO_3$. B. Aus 3-Oximino-2-phenyl-indolenin und Salpetersäure (D: 1,18) in der Kälte (Mö., B. 15, 2488). Zinnoberrot (Mö., B. 18, 166, 167).

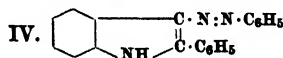
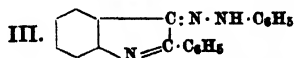
Äthyläther $C_{16}H_{11}ON_3$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Natrium- oder Silbersalz des 3-Oximino-2-phenyl-indolenins (ANGELI, MORELLI, R. A. L. [5] 17 I, 698; vgl. CASTELLANA, D'ANGELO, R. A. L. [5] 14 II, 148; G. 36 II, 59). — Orangefarbene Krystalle. F: 43° (ANGELI, Priv.-Mitt.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (A., M.). Unlöslich in Kalilauge (A., M.). — Liefert bei gelinder Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung 3-Amino-2-phenyl-indol (A., M.; C., D'A.).

Acetylderivat $C_{16}H_{13}O_2N_3$, Formel I. B. Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf 3-Oximino-2-phenyl-indolenin (SFICA, ANGELICO, G. 29 II, 52). — Rote Nadeln (aus Petroläther). F: 121°.



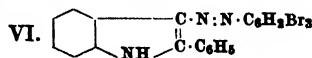
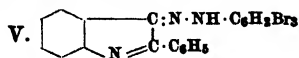
Benzoylderivat $C_{20}H_{15}O_2N_3$, Formel II. B. Beim Schütteln von 3-Oximino-2-phenyl-indolenin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SF., A., G. 29 II, 53). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 151—152°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Petroläther.

3-Phenylhydrazone-2-phenyl-indolenin bzw. 3-Benzolazo-2-phenyl-indol $C_{20}H_{15}N_3$, Formel III bzw. IV. B. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf 2-Phenyl-



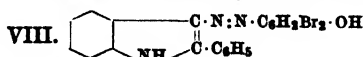
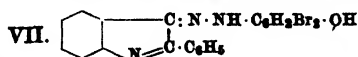
indol in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (PLANCHER, SONCINI, G. 32 II, 452, 462). — Rotgelbe Krystalle (aus Petroläther und Benzol). F: 166°. — Reagiert nicht mit Phenylisocyanat.

3-[2,4,6-Tribrom-phenylhydrazone]-2-phenyl-indolenin bzw. [2,4,6-Tribrom-benzol]-(4-azo 3)-[2-phenyl-indol] $C_{20}H_{12}N_3Br_3$, Formel V bzw. VI. B. Aus 2-Phenyl-



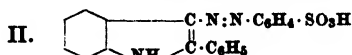
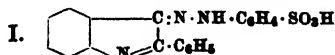
indol und 2,4,6-Tribrom-benzoldiazoniumchlorid in alkoh. Lösung (MÖHLAU, B. 15, 2491; vgl. E. FISCHER, SCHMITT, B. 21, 1075). — Orangegelbe Prismen. F: 149—150°; leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in Wasser (M.). — $C_{20}H_{12}N_3Br_3 + HCl$. Gelbbraune Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig (M.).

3-[3,5-Dibrom-4-oxy-phenylhydrazone]-2-phenyl-indolenin bzw. [3,5-Dibrom-phenol]-(4-azo 3)-[2-phenyl-indol] $C_{20}H_{13}ON_3Br_2$, Formel VII bzw. VIII. B. Aus 2-Phenyl-indol und 2,6-Dibrom-4-diazo-phenol in Alkohol (MÖHLAU, B. 15, 2492; vgl. E. FISCHER,



SCHMITT, B. 21, 1075). — Gelbgrüne Prismen (aus Alkohol). F: 198° (Zers.) (M.). Löslich in Natronlauge mit gelbroter Farbe; färbt Seide gelb (M.). — Hydrochlorid. Braune Nadeln (M.).

3-[4-Sulfo-phenylhydrazono]-2-phenyl-indolenin, β -[2-Phenyl-indolenin-yliden-(3)]-phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) bzw. [Benzol-sulfonsäure-(1)]-(4-azo 3)-[2-phenyl-indol] $C_{20}H_{15}O_2N_3S$, Formel I bzw. II. B. Aus 2-Phenyl-indol und p-Diazo-



benzolsulfonsäure in Alkohol (MÖHLAU, B. 15, 2495; vgl. E. FISCHER, SCHMITT, B. 21, 1075). — Rotbraune Schuppen. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (M.). — Beim Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure entstehen 2-Phenyl-indol, Sulfanilsäure und eine bei 48° schmelzende, mit Wasserdampf flüchtige Base (M.). — $NaC_{10}H_7O_2N_3S + aq.$ Gelbe Blättchen, die im Exsiccator unter Rotfärbung wasserfrei werden (M.).

Asin des 3-Oxo-2-phenyl-indolenins, Bis-[2-phenyl-indoleninyliden-(3)]-hydrazin („Azophenylindol“) $C_{22}H_{15}N_5$, s. nebenstehende Formel. B. Bei längerem Kochen der Verbindung $C_{14}H_9N_3$ (vielleicht 3-Diazo-2-phenyl-indolenin; s. bei 3-Amino-2-phenyl-indol) mit 25%iger Schwefelsäure (CASTELLANA, D'ANGELO, R. A. L. [5] 14 II, 150; G. 36 II, 61). — Gelbrote Schuppen (aus Xylol). Zersetzt sich bei ca. 180°. Unlöslich in Benzol. — Gibt bei der Reduktion 3-Amino-2-phenyl-indol.

3-Diazo-2-phenyl-indolenin $C_{14}H_9N_3 = C_6H_5-C(N_2)=C-C_6H_5$. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. bei 3-Amino-2-phenyl-indol, Syst. No. 3399.

3-Oxo-2-phenyl-indolenin-1-oxyd, Phenylisatogen¹⁾ $C_{14}H_9O_2N = C_6H_5-C(=O)-N(O)=C-C_6H_5$. B. Beim Kochen von 3-Oximino-2-phenyl-indolenin-1-oxyd mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (ANGELI, ANGELICO, R. A. L. [5] 13 I, 257; 15 II, 766; vgl. hierzu PFEIFFER, A. 411 [1916], 81 Anm.; BAKUNIN, VITALE, *Rendiconto Accad. scienze fisiche e matematiche Napoli* [3a] 33 [1927], 273; C. 1929 I, 1455). Neben anderen Produkten bei längerem Erhitzen von 2-Nitro-benzaldehyd mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid nicht über 80° (BA., PARLATI, G. 36 II, 264; vgl. BA., VI.)²⁾. — Rote Blättchen (aus Alkohol oder Essigester). Rhombisch (SCACCHI, G. 36 II, 268). F: 186° (A., A.), 186° bis 187° (BA., PA.). Sublimierbar (A., A.). Leicht flüchtig mit Alkohol- und Benzol-Dampf (A., A.). Unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung (BA., PA.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung eine Verbindung $C_{14}H_9ON$ [grünliche Nadeln (aus Benzol); F: 225°; färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot] (A., A.; vgl. hierzu KALB, BAYER, B. 45 [1912], 2152). Beim Kochen mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von alkoh. Kalilauge entsteht 3-Oximino-2-phenyl-indolenin (A., A.). Einw. von Natriumamalgam bzw. Phenylhydrazin: BA., PA.

3-Oximino-2-phenyl-indolenin-1-oxyd (1-Oxy-3-nitroso-2-phenyl-indol) $C_{14}H_9O_2N_2 = C_6H_5-C(=N-OH)-N(O)=C-C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Isoamylnitrit in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung auf 1-Oxy-2-phenyl-indol unter Kühlung (ANGELI, ANGELICO, R. A. L. [5] 13 I, 256; 15 II, 762). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 240° (Zers.) (A., A.). — Liefert beim Kochen mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung 3-Oxo-2-phenyl-indolenin-1-oxyd (A., A.; vgl. hierzu PFEIFFER, A. 411 [1916], 81 Anm.; BAKUNIN, VITALE, *Rendiconto Accad. scienze fisiche e matematiche Napoli* [3a] 33 [1927], 273; C. 1929 I, 1455). Beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr auf 160° oder beim Kochen mit Hydroxylamin oder Hydrazin in alkal. Lösung entsteht 3-Oximino-2-phenyl-indolenin (A., A.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung, mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in Alkohol oder mit Ammoniumsulfid in Ammoniak erhält man 3-Amino-2-phenyl-indol (A., A.).

Äthyläther $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5-C(=N-O-C_2H_5)-N(O)=C-C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 3-Oximino-2-phenyl-indolenin-1-oxyd mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (ANGELI, ANGELICO, R. A. L. [5] 15 II, 763). — Orangefarbene Krystalle (aus Petroläther). F: 96°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung 3-Amino-2-phenyl-indol.

¹⁾ Zu dieser Bezeichnung vgl. PFEIFFER, B. 45, 1821; A. 411, 73.

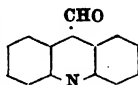
²⁾ Die in Bd. V, S. 657 als „Phenyl-o-nitrophenylacrylen“ beschriebene Verbindung $C_{14}H_9O_2N$ ist in Wirklichkeit Phenylisatogen (PFEIFFER, Priv.-Mitt.; BAKUNIN, VITALE, *Rendiconto Accad. scienze fisiche e matematiche Napoli* [3a] 33, 270).

Acetylderivat $C_{14}H_{11}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \\ N(O) \end{smallmatrix} \rightleftharpoons C \cdot C_6H_5$. B. Aus 3-Oximino-2-phenyl-indolenin-1-oxyl und Essigsäureanhydrid in der Wärme (A., A., R. A. L. [5] 15 II, 763). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. — Wird beim Kochen mit Kalilauge zersetzt.

Benzoylderivat $C_{21}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \\ N(O) \end{smallmatrix} \rightleftharpoons C \cdot C_6H_5$. B. Beim Schütteln von 3-Oximino-2-phenyl-indolenin-1-oxyl mit Benzoylchlorid und Natronlauge (A., A., R. A. L. [5] 15 II, 763). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 163° (Zers.).

4(oder 6)-Chlor-3-oximino-2-phenyl-indolenin (4(oder 6)-Chlor-3-nitroso-2-phenyl-indol) $C_{14}H_9ON_2Cl = C_6H_4Cl \begin{smallmatrix} C(N \cdot OH) \\ N \end{smallmatrix} \rightleftharpoons C \cdot C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf 4(oder 6)-Chlor-2-phenyl-indol in Eisessig (BRISCHLER, B. 25, 2877). — Gelbrot. F: 228—229°. Leicht löslich in warmem Anilin und Eisessig.

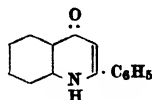
2. 9¹-Oxo-9-methyl-acridin, 9-Formyl-acridin, Acridin-aldehyd-(9) $C_{14}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf β -[Acridyl-(9)]-acrylsäure (Syst. No. 3285) in soda-alkalischer Lösung bei Gegenwart von Benzol (BERNTSEN, MUHLERT, B. 20, 1547). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°. Schwer löslich in Wasser mit blaß-gelber Farbe und blauer Fluoreszenz. Leicht löslich in Benzol, Äther und warmem Alkohol. — Oxydiert sich in feuchtem Zustand oder in salzsaurer Lösung langsam zu Acridin-carbonsäure-(9). Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung beim Erwärmen; rötet aber eine mit schwefliger Säure entfärbte Fuchsin-Lösung nicht. — $C_{14}H_9ON + HCl$. Gelbrote Säulen (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser. Wird beim Erwärmen mit Wasser hydrolysiert. — Nitrat. Gelbe Nadeln. Die wäBr. Lösung fluoresciert.



Acridin-aldehyd-(9)-phenylhydrazon bzw. **Benzolazo-[acridyl-(9)]-methan** $C_{20}H_{15}N_3 = NC_{14}H_9 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$ bzw. $NC_{14}H_9 \cdot CH_2 \cdot N:N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von Acridin-aldehyd-(9) mit Phenylhydrazin in salzsaurer Lösung (B., M., B. 20, 1548). — Orange-gelbe Blättchen (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Färbt in schwach saurer Lösung Seide violett. — Wird durch kurzes Kochen mit mäßig konz. Schwefelsäure oder Ammoniumsulfid nicht verändert. — $C_{20}H_{15}N_3 + H_2SO_4$. Violette, metallisch grünglänzende Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol. Die Lösungen sind violett. Wird durch Wasser hydrolysiert.

3. Oxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}ON$.

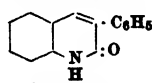
1. 4-Oxo-2-phenyl-1,4-dihydro-chinolin, 2-Phenyl-chinolon-(4) (2-Phenyl-kynurin) $C_{14}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-2-phenyl-chinolin, S. 137.



1-Methyl-2-phenyl-chinolon-(4), 1-Methyl-2-phenyl-kynurin

$C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO-CH \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rightleftharpoons C \cdot C_6H_5$. B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 4-Methoxy-2-phenyl-chinolin mit überschüssigem Methyljodid auf ca. 90° (KNORR, FERTIG, B. 30, 939). — Blättchen (aus Alkohol). F: 85°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren.

2. 2-Oxo-3-phenyl-1,2-dihydro-chinolin, 3-Phenyl-chinolon-(2) (3-Phenyl-carbostyryl) $C_{14}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-3-phenyl-chinolin, S. 138.



1-Methyl-3-phenyl-chinolon-(3), 1-Methyl-3-phenyl-carbostyryl $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH=C \cdot C_6H_5 \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rightleftharpoons C \cdot C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Kaliumferricyanid auf 3-Phenyl-chinolin-chlormethylat in alkal. Lösung (HÜBNER, B. 41, 483). — F: 138°.

3. 2-Oxo-4-phenyl-1,2-dihydro-chinolin, 4-Phenyl-chinolon-(2) (4-Phenyl-carbostyryl) $C_{15}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxy-4-phenyl-chinolin, S. 139.

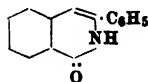


1-Methyl-4-phenyl-chinolon-(3), 1-Methyl-4-phenyl-carbostyryl

$C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(C_6H_5):CH \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rightleftharpoons C \cdot C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Kaliumferricyanid auf 4-Phenyl-

chinolin-chlormethylat in alkal. Lösung (KOENIGS, MEIMBERG, *B.* **28**, 1040). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (FREY, *B.* **28**, 1040; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 783). F: 143—144°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol.

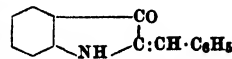
4. **1-Oxo-3-phenyl-1,2-dihydro-isochinolin, 3-Phenyl-isochinolon - (1) (3-Phenyl-isocarbostyryl)** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Oxy-3-phenyl-isochinolin, S. 140.



2-Amino-3-phenyl-isochinolon-(1), 2-Amino-3-phenyl-isocarbostyryl $C_{15}H_{11}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus der Verbindung $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} \text{N}$ (Syst. No. 3572) bei kurzem Erwärmen mit Phosphororychlorid oder beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren (WÖBLING, *B.* **38**, 3849). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin. F: 131°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme. Reagiert schwach basisch. — Liefert bei der Einw. von konz. Salpetersäure oder beim Einleiten nitroser Gase in die Eisessig-Lösung 4-Nitro-1-oxy-3-phenyl-isochinolin.

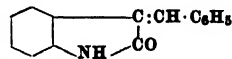
2-Benzalamino-3-phenyl-isochinolon-(1), 2-Benzalamino-3-phenyl-isocarbostyryl $C_{22}H_{19}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. B. Bei kurzem Erhitzen von 2-Amino-3-phenyl-isochinolon-(1) mit Benzaldehyd auf 150° (W., *B.* **38**, 3850). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 116° zu einer hellgrünen Flüssigkeit. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

5. **3-Oxo-2-benzal-indolin, 2-Benzal-indoxyl, Benzaldehydindogenid¹⁾** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei vorsichtigem Erwärmen von Indoxyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3337) mit Benzaldehyd bis auf 120° (BAEYER, *B.* **16**, 2197). — Orangegelbe Nadeln (aus Äther). F: 175—176°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther mit gelbroter Farbe. Die Lösung in Äther fluoresciert gelbgrün. Löst sich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure mit tieferer Farbe und wird aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert gefällt. Unlöslich in wäBr. Alkalilauge. Löslich in alkoh. Alkalilauge mit grünblauer, in Natriumäthylat-Lösung mit blauer Farbe. — Die gelbe Lösung in Eisessig wird durch Zinkstaub entfärbt.

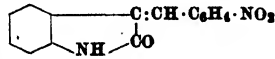


2-[4-Nitro-benzal]-indoxyl, 4-Nitro-benzaldehyd-indogenid¹⁾ $C_{15}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$. B. Bei Zusatz einer Lösung von 4-Nitro-benzaldehyd in Eisessig zu einer Lösung von Indoxyl in salzsäurehaltigem Wasser (BAEYER, *B.* **16**, 2199). Beim Kochen von Indoxyl-[d-glucosid] (Pflanzenindican, s. in der 4. Hauptabteilung, Kohlenhydrate) mit 4-Nitro-benzaldehyd in salzsäurehaltigem Wasser in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (PERKIN, THOMAS, *Soc.* **95**, 795, 796). — Rote Krystalle (aus Aceton). F: 273° (B.), 273—274° (P., TH.). Schwer löslich in Äther mit grüner Fluorescenz (P., TH.).

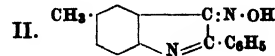
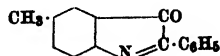
6. **2-Oxo-3-benzal-indolin, 3-Benzal-oxindol, Benzaldehydisoindogenid¹⁾** $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Oxindol mit Benzaldehyd in methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Piperidin (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133; *Bl.* [4] **5**, 1036). — Gelbe Nadeln (aus Benzin). F: 175—176°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlich-gelber Farbe. Unlöslich in Alkalilauge.



3-(3-Nitro-benzal)-oxindol, 3-Nitro-benzaldehyd-isoxindogenid¹⁾ $C_{15}H_{10}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Oxindol mit 3-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung in Gegenwart von Piperidin (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133; *Bl.* [4] **5**, 1036). — Orangegelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 255—257° (W., B.; vgl. hierzu NEBER, RÖCKER, *B.* **56** [1923], 1714).



7. **3-Oxo-5-methyl-2-phenyl-indolenin** $C_{15}H_{11}ON$, For. mel I.

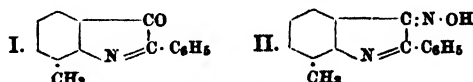


¹⁾ Zur Bezeichnung „Indogenid“ vgl. BAEYER, *B.* **16**, 2204.

²⁾ Zur Bezeichnung „Isoindogenid“ vgl. CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 835; WAHL, BAGARD, *Bl.* [4] **5**, 1035.

3-Oximino-5-methyl-2-phenyl-indolenin (3-Nitroso-5-methyl-2-phenyl-indol) $C_{15}H_{15}ON_2$, Formel II (S. 349). *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf 5-Methyl-2-phenyl-indol in essigsaurer Lösung (BISCHLER, *B.* **25**, 2875). — Gelbrot. *F*: 262°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in Eisessig und warmem Anilin.

8. 3-Oxo-7-methyl-2-phenyl-indolenin $C_{15}H_{15}ON$, Formel I.



3-Oximino-7-methyl-2-phenyl-indolenin (3-Nitroso-7-methyl-2-phenyl-indol) $C_{15}H_{15}ON_2$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 7-Methyl-2-phenyl-indol in essigsaurer Lösung (*B.*, *B.* **25**, 2871, 2873). — Gelbrotes Krystallpulver. *F*: 232° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht löslich in warmem Eisessig und in Anilin.

9. 3-Oxo-1-benzal-isoindolin, 3-Benzal-phthalimidin $C_{15}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Desoxybenzoin-carbonsäure-(2) mit Ammoniak (GABRIEL, MICHAEL, *B.* **11**, 1662). Aus Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder bei der Einw. von heißem Eisessig, konz. Schwefelsäure oder heißer Natronlauge (*G.*, *B.* **18**, 2434, 2435; vgl. *G.*, *B.* **18**, 1257). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). *F*: 182—183° (*G.*, *M.*; *G.*, *B.* **18**, 1258, 2435). Unlöslich in heißem Wasser (*G.*, *M.*). — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor 3-Benzyl-phthalimidin (*G.*, *B.* **18**, 1262; **20**, 2864). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 100° entsteht 3-[α -Chlor-benzal]-phthalimidin (*G.*, *B.* **18**, 1260). Bei der Einw. von Brom in Chloroform bildet sich 3-[α -Brom-benzal]-phthalimidin (*G.*, *B.* **18**, 1260). Beim Einleiten nitroser Gase in die Benzol-Lösung erhält man 3-[α -Nitro-benzal]-phthalimidin und *ms*-Nitro-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid (*G.*, *B.* **18**, 1261, 2439).

2-Äthyl-3-benzal-phthalimidin $C_{17}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot C_2H_5) \cdot \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{NH}$. *B.* Bei der Einw. von siedendem Eisessig auf Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-äthylamid (GABRIEL, *B.* **18**, 2435). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 75—77°. Leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Ligroin und Benzol.

3-[α -Chlor-benzal]-phthalimidin $C_{15}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{CCl} \cdot C_6H_5) \cdot \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{NH}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Benzal-phthalimidin mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 100° (*G.*, *B.* **18**, 1260). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). *F*: 230—232°.

3-[α -Brom-benzal]-phthalimidin $C_{15}H_{10}ONBr = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{CBr} \cdot C_6H_5) \cdot \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{NH}$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 3-Benzal-phthalimidin in Chloroform (*G.*, *B.* **18**, 1260). In analoger Weise aus Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid (*G.*, *B.* **18**, 2435). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 210—211° (*G.*, *B.* **18**, 1260). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 3-Benzyl-phthalimidin (*G.*, *B.* **18**, 2444).

3-[α -Nitro-benzal]-phthalimidin $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{C}(\text{NO}_2) \cdot C_6H_5) \cdot \text{C}(=\text{O}) \cdot \text{NH}$. *B.* Neben *ms*-Nitro-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von 3-Benzal-phthalimidin oder von Desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid in Benzol (*G.*, *B.* **18**, 1261, 2439). Beim Behandeln der Verbindung ($C_{15}H_{11}N_2$) (?) (s. bei 3-Benzal-phthalimidin) mit Salpetersäure (D: 1,4) (*G.*, STELZNER, *B.* **20**, 2743). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). *F*: 199° (*G.*, *St.*). Schwer löslich in heißem Alkohol (*G.*, *B.* **18**, 1261). — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 3-Benzyl-phthalimidin (*G.*, *B.* **18**, 2445). Geht beim Erwärmen mit verd. Natronlauge in α' -Nitro- α -imino-dibenzyl-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 757) über (*G.*, *B.* **18**, 2440).

4. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{13}ON$.

1. 5-Oxo-2,3-diphenyl- Δ^4 (?)-pyrrolin, 2,3-Diphenyl- Δ^4 (?)-pyrrolon-(5) $C_{16}H_{13}ON = \begin{array}{c} H_2C - C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ (?).

1,2,3-Triphenyl- Δ^4 (?)-pyrrolon-(5) $C_{22}H_{17}ON = \begin{array}{c} H_2C - C \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ (?). *B.* Neben 2,2'-Dioxo-1,4,5,1',4',5'-hexaphenyl-di- Δ^4 (?)-pyrrolinyl-(3,3') (Syst. No. 3609) beim Erhitzen von Desylessigsäure mit Anilin (KLINGEMANN, *A.* **269**, 141). — Nadeln (aus Essigsäure). *F*: 189—190°.

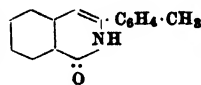
1. **Anilino-2.3-diphenyl- Δ^2 (P)-pyrrolon-(5)** $C_{22}H_{18}ON_2 =$
 $H_2C \begin{array}{c} \text{C} \cdot C_6H_5 \\ \text{OC} \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array} (?)$. B. Neben 1.1'-Dianilino-2.2'-dioxo-4.5.4'.5'-tetraphenyl-di- Δ^4 (?)-pyrrolinyl-(3.3') (Syst. No. 3609) beim Erhitzen von Desylessigsäure mit Phenylhydrazin (K., A. 269, 135). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (Busz., A. 269, 136; Z. Kr. 19, 33; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 534). F: 110°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Liefert beim Behandeln mit Natrium in Amylalkohol 2.3-Diphenyl-pyrrolidon-(5) und Anilin. Bei der Einw. von Brom in Schwefelkohlenstoff entsteht 1.1'-Dianilino-2.2'-dioxo-4.5.4'.5'-tetraphenyl-di- Δ^4 (?)-pyrrolinyl-(3.3').

2. **5-Oxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin, 2.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5)**
 $C_{16}H_{12}ON =$ $HC \equiv C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 5-Oxo-2.3-diphenyl-furan-dihydrid-(2.5) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (KLINGEMANN, A. 269, 140). — Nadeln. Schmilzt bei 188—189° unter Dunkelfärbung.

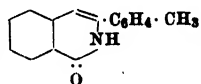
3. **3-Oxo-2.4-diphenyl- Δ^4 -pyrrolin, 2.4-Diphenyl- Δ^4 -pyrrolon-(3)**
 $C_{16}H_{12}ON =$ $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{HC} \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$

2.4-Diphenyl- Δ^4 -pyrrolon-(3)-imid $C_{16}H_{14}N_2 =$ $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \text{C} \cdot NH \\ \text{HC} \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 3-Amino-2.4-diphenyl-pyrrol, Syst. No. 3400.

4. **1-Oxo-3-o-tolyl-1.2-dihydro-isochinolin, 3-o-Tolyl-isochinolon-(1) (3-o-Tolyl-isocarbostyryl)** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Oxy-3-o-tolyl-isochinolin, S. 144.

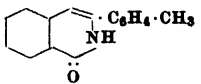


5. **1-Oxo-3-m-tolyl-1.2-dihydro-isochinolin, 3-m-Tolyl-isochinolon-(1) (3-m-Tolyl-isocarbostyryl)** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Oxy-3-m-tolyl-isochinolin, S. 144.

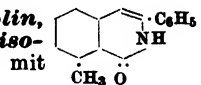


2. **Amino-3-m-tolyl-isochinolon-(1), 2-Amino-3-m-tolyl-isocarbostyryl**
 $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{CO} \cdot N \cdot NH_2 \end{array}$. B. Bei kurzem Kochen der Verbindung
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3) \\ \text{CO} \cdot NH \end{array} N$ (Syst. No. 3572) mit 20%iger Salzsäure (LIECK, B. 38, 3855). — Krystalle (aus Alkohol). F: 98—99°.

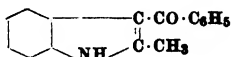
6. **1-Oxo-3-p-tolyl-1.2-dihydro-isochinolin, 3-p-Tolyl-isochinolon-(1) (3-p-Tolyl-isocarbostyryl)** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Oxy-3-p-tolyl-isochinolin, S. 144.



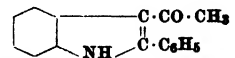
7. **1-Oxo-8-methyl-3-phenyl-1.2-dihydro-isochinolin, 8-Methyl-3-phenyl-isochinolon-(1) (8-Methyl-3-phenyl-isocarbostyryl)** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Oxy-8-methyl-3-phenyl-isochinolin, S. 145.



8. **2-Methyl-3-benzoyl-indol** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. Die von E. FISCHER, WAGNER, B. 20, 817 als 2-Methyl-3-benzoyl-indol beschriebene Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlussstein der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von ODDO, G. 43 II [1913], 211 (vgl. a. SEKA, B. 56 [1923], 2061) als 1-Benzoyl-2-methyl-indol erkannt und wird im Ergänzungswerk unter Syst. No. 3070 abgehandelt.



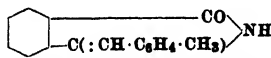
9. **3'-Oxo-3-äthyl-2-phenyl-indol, 2-Phenyl-3-acetyl-indol** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel.



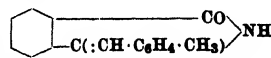
1-Methyl-2-phenyl-3-acetyl-indol $C_{17}H_{15}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(\text{CO} \cdot CH_3) \\ \text{N}(CH_3) \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$. B. Bei kurzem Erhitzen von Benzoylacetone-mono-methylphenylhydrazon (Bd. XV, S. 170) mit

Zinkchlorid auf 150° (KOHLEAUSCH, A. 253, 21). — Nadeln. F: 136°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° 1-Methyl-2-phenyl-indol.

10. **3 - Oxo - 1 - [2 - methyl - benzal] - isoindolin, 3-o-Xylyliden-phthalimidin** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei kurzem Kochen von 2'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid mit überschüssigem Eisessig (BETHMANN, B. 32, 1105). Bei längerem Erhitzen von 3-o-Xylyliden-phthalid mit alkoh. Ammoniak (B.). — Gelbe Nadeln. F: 196° bis 197°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkoholen, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in warmem Benzol, Eisessig und kaltem Chloroform.

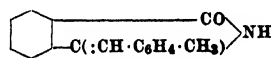


11. **3 - Oxo - 1 - [3 - methyl - benzal] - isoindolin, 3-m-Xylyliden-phthalimidin** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 3-m-Xylyliden-phthalid mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° und Erwärmen des gebildeten 3'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amids mit Eisessig (HEILMANN, B. 23, 3161). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.



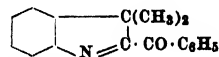
3 - [α - Nitro - 3 - methyl - benzal] - phthalimidin $C_{16}H_{11}O_3N_2$ = $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ C: C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \right\rangle NH$. B. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Lösung von 3-m-Xylyliden-phthalimidin in Benzol (H., B. 23, 3161). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157—159°.

12. **3 - Oxo - 1 - [4 - methyl - benzal] - isoindolin, 3-p-Xylyliden-phthalimidin** $C_{16}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4'-Methyl-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit Eisessig (RUHEMANN, B. 24, 3968). — Gelbe Säulen (aus Alkohol). F: 203—204°. — Liefert bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor 3-p-Xylyl-phthalimidin.



3 - [α - Nitro - 4 - methyl - benzal] - phthalimidin $C_{16}H_{11}O_3N_2$ = $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ C: C(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \right\rangle NH$. B. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Chloroform-Lösung von 3-p-Xylyliden-phthalimidin (R., B. 24, 3970). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 227° (Zers.).

5. **3,3-Dimethyl-2-benzoyl-indolenin** $C_{17}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.



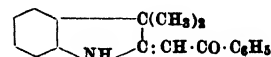
Imid, **3,3 - Dimethyl - 2 - [α - imino - benzyl] - indolenin** $C_{17}H_{16}N_2$ = $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ N \end{array} \right\rangle C: C(NH) \cdot C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 3,3-Dimethyl-indolenin-carbonsäure-(2)-nitril in Äther unter Kühlung (PLANCHER, GIUMELLI, R. A. L. [5] 18 II, 394, 396). — Krystalle (aus Petroläther). F: 103,5°.

Oxim, **3,3 - Dimethyl - 2 - [α - oximino - benzyl] - indolenin** $C_{17}H_{16}ON_2$ = $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ N \end{array} \right\rangle C: C(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$. B. Aus 3,3-Dimethyl-2-[α-imino-benzyl]-indolenin und salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung (P., G., R. A. L. [5] 18 II, 394, 396). — Prismen (aus Alkohol). F: 205°.

4 - Nitro - phenylhydrazon, **3,3 - Dimethyl - 2 - [α - (4-nitro-phenylhydrazono)-benzyl]-indolenin** $C_{23}H_{20}O_2N_4$ = $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ N \end{array} \right\rangle C: C(N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_5$. B. Aus 3,3-Dimethyl-2-[α-imino-benzyl]-indolenin und 4-Nitro-phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (P., G., R. A. L. [5] 18 II, 394, 397). — Schmilzt bei 209° zu einer roten Flüssigkeit.

6. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_{17}ON$.

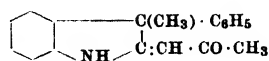
1. **3,3 - Dimethyl - 2 - phenacal - indolin** $C_{18}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel.



1 - Äthyl - 3,3 - dimethyl - 2 - phenacal - indolin $C_{20}H_{21}ON$ = $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} C(CH_3)_2 \\ N(C_2H_5) \end{array} \right\rangle C: CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Äthyl-3,3-dimethyl-2-methylen-indolin in alkal. Lösung (PLANCHER, BETTINELLI, R. A. L. [5] 7 I, 372;

G. 29 I, 87; vgl. P., G. 28 II, 36; B. 31, 1494). — Prismen (aus Alkohol). F: 140° (P., B.). — Beständig gegen Kaliumpermanganat (P., B.; P.).

2. **2^a-Oxo-3-methyl-3-phenyl-2-propyliden-indolin, 3-Methyl-3-phenyl-2-acetyliden-indolin** C₁₈H₁₇ON, s. nebenstehende Formel.

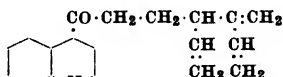


1.3-Dimethyl-3-phenyl-2-acetyliden-indolin C₁₉H₁₉ON =

C₆H₄—C(CH₃)(C₆H₅)—C:CH·CO·CH₃. B. Beim Erhitzen von 1.3-Dimethyl-3-phenyl-2-methylen-indolin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (PLANCHER, G. 28 II, 397). — Krystalle (aus Essigester). Triklin pinakoidal (BOERIS, G. 28 II, 398; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 563). F: 142°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte. Löst sich in konz. Säuren und wird durch Wasser wieder gefällt. — Beständig gegen alkoh. Kalilauge.

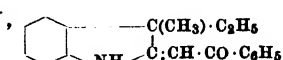
7. Oxo-Verbindungen C₁₉H₁₉ON.

1. **η-Oxo-δ-vinyl-γ-methylen-η-[chinolyl-(4)]-α-heptylen** C₁₉H₁₉ON, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. COMANDUCCI, Die Konstitution der Chinaalkaloide in AHBENS' Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. XVI [Stuttgart 1911], S. 194. — B. Neben Trimethylamin beim Kochen des Jodmethylats des



des-Dimethylcinchotoxins (Syst. No. 3427) mit konz. Natronlauge (FREUND, ROSENSTEIN, A. 277, 288). — Amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin (F., R.). Schwer löslich in Salzsäure (F., R.). — 2C₁₉H₁₉ON + 2HCl + PtCl₄. Gelb, amorph. Schmilzt noch nicht bei 280°.

2. **3-Methyl-3-äthyl-2-phenacal-indolin** C₁₉H₁₉ON, s. nebenstehende Formel.



1.3-Dimethyl-3-äthyl-2-phenacal-indolin C₂₀H₂₁ON =

C₆H₄—C(CH₃)(C₂H₅)—C:CH·CO·C₆H₅. B. Aus 1.3-Dimethyl-3-äthyl-2-methylen-indolin und Benzoylchlorid in alk. Lösung (PLANCHER, G. 28 II, 380, 382, 390; 32 II, 409). — Hellgelbe Prismen (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (BOERIS, G. 28 II, 383, 391; 32 II, 410; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 563). F: 119—120°; schwer löslich in kaltem Petroläther, löslich in den anderen organischen Lösungsmitteln (P., G. 28 II, 380, 381). — Beständig gegen Permanganat-Lösung (P., G. 28 II, 381). Beim Kochen mit verd. Salzsäure bilden sich Benzoesäure und Acetophenon (P., G. 32 II, 400, 410).

8. Oxo-Verbindungen C₂₀H₂₁ON.

1. **5-Oxo-4-tert.-butyl-2.3-diphenyl-Δ²(oder Δ³)-pyrrolin, 4-tert.-Butyl-2.3-diphenyl-Δ²(oder Δ³)-pyrrolon-(5)** C₂₀H₂₁ON =



1-Anilino-4-tert.-butyl-2.3-diphenyl-Δ²(oder Δ³)-pyrrolon-(5) C₂₀H₂₀ON₂ = (CH₃)₃C·C—C6H5—C:CH·C6H5—C6H5. B. Beim Erhitzen von α-tert.-Butyl-β-phenyl-β-benzoyl-propionsäure mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung im Rohr auf 160° (JAPP, MATTLAND, Soc. 85, 1500, 1509). — Prismen (aus Alkohol). F: 185—186°.

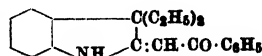
2. **5-Oxo-2-tert.-butyl-4.4-diphenyl-Δ²-pyrrolin, 2-tert.-Butyl-4.4-diphenyl-Δ²-pyrrolon-(5)** C₂₀H₂₁ON = (C₆H₅)₂C—CH—C:CH·C6H5—C6H5. B. Beim Erhitzen von

5-Oxo-2-tert.-butyl-4.4-diphenyl-furandihydrid mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130° (JAPP, MATTLAND, Soc. 85, 1502, 1511). Beim Erhitzen von 2-tert.-Butyl-4.5-diphenyl-2.5-oxido-pyrrol (Syst. No. 4200) über seinen Schmelzpunkt (J., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220°.

1. Methyl-2-tert.-butyl-4.4-diphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) $C_{21}H_{25}ON$ =
 $(C_6H_5)_2C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot N(CH_3) \cdot \text{C} \cdot C(CH_3)_3 \end{array}$. B. Bei der Einw. von alkoh. Methylamin-Lösung auf β -Tri-methylacetyl- α -benzoyl-styrol (J., M., Soc. 85, 1502, 1512). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 112°.

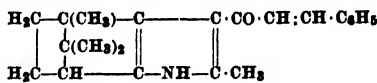
1. Anilino-2-tert.-butyl-4.4-diphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) $C_{23}H_{29}ON$, =
 $(C_6H_5)_2C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot \text{C} \cdot C(CH_3)_3 \end{array}$. B. Beim Erhitzen von δ,δ,δ -Trimethyl- α,α -diphenyl-lävulinsäure mit Phenylhydrazin in wenig Alkohol im Rohr auf 150° (J., M., Soc. 85, 1499, 1506). — Blättchen (aus Alkohol). F: 143–145°.

3. 3.3-Diäthyl-2-phenacal-indolin $C_{20}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel.



1.3.3-Triäthyl-2-phenacal-indolin $C_{23}H_{29}ON$ =
 $C_6H_5 \begin{array}{c} C(C_2H_5)_2 \\ N(C_2H_5) \end{array} C:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Schütteln von 1.3.3-Triäthyl-2-methylen-indolin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (CIAMICIAN, PLANCHER, B. 29, 2482; G. 27 I, 412; vgl. P., B. 31, 1494; G. 28 II, 36). — Prismen (aus Alkohol). F: 125–126° (C., P.). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht angegriffen (C., P.).

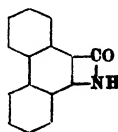
9. 5-Methyl-4-cinnamoyl-[bornyleno-3'.2':2.3-pyrrol]¹⁾, 2.4-Dimethyl-4.7-isopropyliden-3-cinnamoyl-4.5.6.7-tetrahydro-indol, „2-Methyl-3-cinnamoyl-camphenpyrrol“ $C_{22}H_{28}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 5-Methyl-4-acetyl-[bornyleno-3'.2':2.3-pyrrol] (S. 301) mit Benzaldehyd und Natronlauge (DUDEN, TREFF, A. 313, 37). — Orangefelbe Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 180°.



11. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}ON$.

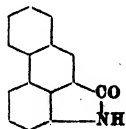
1. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_9ON$.

1. Lactam der 10-Amino-phenanthren-carbonsäure-(9), Lactam der Phenanthranilsäure, Phenanthranil $C_{15}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Entsteht als Hauptprodukt beim Erwärmen von nadelförmigem Phenanthrenchinon-bis-cyanhydrin (Bd. X, S. 570) mit rauchender Salzsäure auf 80–90° (JAPP, KNOX, Soc. 87, 682, 692; vgl. J., MILLER, B. 18, 2418; Soc. 51, 33). In geringer Menge beim Erhitzen von blättchenförmigem Phenanthrenchinon-bis-cyanhydrin (Bd. X, S. 570) mit rauchender Salzsäure auf 100° (J., K.). — Nadeln (aus Benzol). F: 241° (J., M.; J., K.). Sublimierbar (J., M.). Löslich in Benzol (J., K.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumcarbonat-Lösung das Natriumsalz der Phenanthranilsäure (J., M.; J., K.). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160° bis 170° entsteht 9-Oxy-phenanthren (J., K.).



N-Acetyl-phenanthranil $C_{17}H_{11}O_2N$ = $C_{14}H_9 \begin{array}{c} \text{CO} \\ N \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Aus Phenanthranil und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (J., K., Soc. 87, 682, 698). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in heißem Alkohol. Unlöslich in Soda-Lösung.

2. Lactam der 8-Amino-phenanthren-carbonsäure-(9) $C_{15}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-[2-Amino-benzal]-oxindol durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Behandeln der wäßr. Diazoniumsulfat-Lösung mit Kupferpulver (PSCHORR, B. 39, 3107, 3121). — Bläßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 231° (korr.). Löst sich in warmer verdünnter Alkalilauge und scheidet sich beim Ansäuern erst nach einiger Zeit wieder ab.



¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

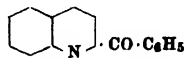
2. Oxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}ON$.

3-Oximino-2,5-diphenyl-pyrrolenin (3-Nitroso-2,5-diphenyl-pyrrol) $C_{16}H_{11}ON$,
 $\begin{array}{c} \text{HC} - \text{C} : N \cdot OH \\ | \\ C_6H_5 \cdot \dot{C} : N : \dot{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ B. Bei der Einw. von Isoamylnitrit auf 2,5-Diphenyl-pyrrol in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (ANGELICO, CALVELLO, G. 31 II, 11). — Rotbraune Nadeln (aus Benzol oder Xylol). F: 204° (Zers.) (A., C.). Schwer löslich in Benzol und Xylol (A., C.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub in alkoholisch-essigsaurer Lösung 3-Amino-2,5-diphenyl-pyrrol (Syst. No. 3400) (ANGELICO, R. A. L. [5] 14 II, 168). Bei der Einw. von überschüssigem Hydroxylamin in wäßrig-alkalischer Lösung bildet sich neben anderen Produkten 4-[β-Oximino-β-phenyl-äthyl]-3-phenyl-furazan

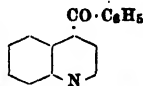
$\begin{array}{c} N \cdot O \cdot N \\ | \\ C_6H_5 \cdot C : (N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C - C_6H_5 \end{array}$
 (Syst. No. 4553) (ANGELICO, R. A. L. [5] 14 I, 702; vgl. ANGELI, MARCHETTI, R. A. L. [5] 16 I, 273; MORELLI, MAR., R. A. L. [5] 17 I, 251). Reagiert mit Phenylisocyanat (A., C.).

3-Diazo-2,5-diphenyl-pyrrolenin $C_{16}H_{11}N_3 = \begin{array}{c} \text{HC} - C(N_2) \\ | \\ C_6H_5 \cdot \dot{C} : N : \dot{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$ Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. bei 3-Amino-2,5-diphenyl-pyrrol, Syst. No. 3400.

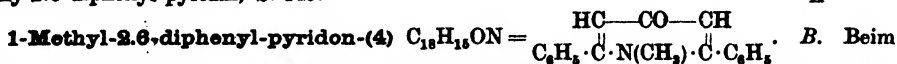
2. 2-Benzoyl-chinolin, Phenyl-[chinolyl-(2)]-keton $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Chinolin-carbonsäure-(2)-chlorid (F: 97—98°) mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (BESTHORN, B. 41, 2002). — Blättchen (aus Ligroin). F: 110—111°.



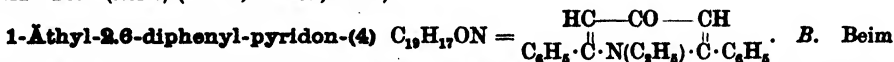
3. 4-Benzoyl-chinolin, Phenyl-[chinolyl-(4)]-keton $C_{16}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid in Äther auf Chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester in Benzol neben Diphenyl-[chinolyl-(4)]-carbinol (REMFRY, DECKER, B. 41, 1008). — Krystalle (aus Alkohol). F: 294°. Sehr schwer löslich in warmem Alkohol, Benzol und Chloroform. Löst sich in kalten Mineralsäuren.

3. Oxo-Verbindungen $C_{17}H_{13}ON$.

1. 4-Oxo-2,6-diphenyl-1,4-dihydro-pyridin, 2,6-Diphenyl-pyridon-(4) $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit $C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} O \\ || \\ C \\ | \\ N \end{array} \cdot C_6H_5$ 4-Oxy-2,6-diphenyl-pyridin, S. 149.

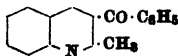


B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-2,6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3,5) (Syst. No. 3368) bis zur Schmelztemperatur (PETRENKO-KRITSCHENKO, B. 42, 3687). — Krystalle (aus Benzol). F: 176°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol (P.-K., B. 42, 3688). — Einw. von Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid bei 140—150°: P.-K., SCHÖTTLE, B. 42, 2023, 2024; vgl. P.-K., B. 42, 3688; J. pr. [2] 85 [1912], 26, 27. — Hydrochlorid. F: 245° (Zers.) (P.-K., B. 42, 3688). — $2C_{18}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$. F: 242—244° (Zers.) (P.-K., B. 42, 3688).

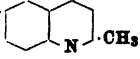


B. Beim Erhitzen von 1-Äthyl-2,6-diphenyl-pyridon-(4)-dicarbonsäure-(3,5) bis zum Schmelzen (P.-K., B. 42, 3692). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 105—110°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol.

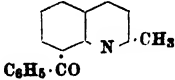
2. 2-Methyl-3-benzoyl-chinolin $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Benzoylacetone mit 2-Amino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von Piperidin (STARK, B. 42, 715, 717). — Prismen (aus Ligroin). F: 61—62°. Sehr leicht löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, leicht in heißem Benzol und Petroläther, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd 2-Methyl-chinolin und Benzoesäure.

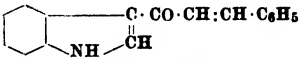


Oxim $C_{17}H_{14}ON_2 = NC_6H_5(CH_2)_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-3-benzoyl-chinolin mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (Str., *B.* 42, 718). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 230—231°.

3. **2-Methyl-6-benzoyl-chinolin** $C_{17}H_{13}ON$, s. neben-  stehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-benzophenon mit Paraldehyd und rauchender Salzsäure im Wasserbade (Hinz, *A.* 243, 323). — Blättchen (aus Alkohol) oder Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). *F.*: 67—68°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. — $2C_{17}H_{13}ON + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). — $2C_{17}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 108—110°.

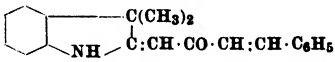
Hydroxymethylat $C_{15}H_{11}O_2N = (HO)(CH_2)NC_6H_5(CH_2)_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{15}H_{11}ON \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methyl-6-benzoyl-chinolin mit überschüssigem Methyljodid im Wasserbad (H., *A.* 242, 325). Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 220°. Schwer löslich in absol. Alkohol, leichter in Wasser.

4. **2-Methyl-8-benzoyl-chinolin** $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-benzophenon mit Paraldehyd in verd. Schwefelsäure (GEIGY, KOENIGS, *B.* 18, 2406). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 107—108°. 

5. **γ -Oxo- α -phenyl- γ -[indolyl-(3)]- α -propylen, 3-Cinnamoyl-indol, Styryl-[indolyl-(3)]-keton** $C_{17}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Acetyl-indol mit Benzaldehyd und Kalilauge (ZATTI, FERRATINI, *B.* 23, 1360; *G.* 20, 564). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 229—231°. Schwer löslich in heißem Alkohol. 

4. **2-Methyl-4-phenyl-3-benzoyl-pyrrol** $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot C_6H_5$
 $HC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Benzoylacetone mit salzsaurem ω -Amino-acetophenon in 75%iger Essigsäure unter Zusatz von Natriumacetat (KNORR, LANGE, *B.* 35, 3005). In geringer Menge bei gemeinsamer Reduktion von Benzoylacetone und Isonitroso-acetophenon mit Zinkstaub in 75%iger Essigsäure (K., L.). — Krystalle. *F.*: 231°. Löslich in Äther, Alkoholen, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Eisessig. — Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schwach rötlich.

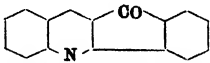
5. **3'-Oxo-2-methyl-3-äthyl-4,5-diphenyl-pyrrol, 2-Methyl-4,5-diphenyl-3-acetyl-pyrrol** $C_{19}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot CH_3$
 $C_6H_5 \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_3$. *B.* Bei gemeinsamer Reduktion von Acetylacetone und α -Benzilmonoxim mit Zinkstaub in 75%iger Essigsäure (KNORR, LANGE, *B.* 35, 3006). — Krystalle (aus Alkohol).

6. **3,3-Dimethyl-2-[cinnamoyl-methylen]-indolin** $C_{20}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. 

1.3.3-Trimethyl-2-[cinnamoyl-methylen]-indolin $C_{21}H_{21}ON = C_6H_4 \cdot \overset{||}{C} \text{---} C \cdot CH \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von 1.3.3-Trimethyl-2-acetoniden-indolin mit Benzaldehyd und Kalilauge (CIAMICIAN, BOERIS, *G.* 24 II, 300; vgl. PLANCHER, *B.* 31, 1494; *G.* 28 II, 37). — Orangegelbe Tafeln (aus Aceton). Monoklin prismatisch (*B.*, *Z. Kr.* 32, 520; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 557). *F.*: 152—153°; leicht löslich in Benzol und Essigester, löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Petroläther (C., B.).

12. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}ON$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{18}H_9ON$.

1. **3'-Oxo-[indeno-1'2':2,3-chinolin]¹⁾, 2,3(CO)-Benzoylen-chinolin**, Chinolylenphenylenketon $C_{18}H_9ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Indandion-(1,3) mit 2-Amino-benzaldehyd für sich oder in alkoh. Lösung (NOELTING, BLUM, *B.* 34, 2469, 

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

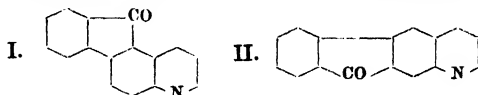
2470). — Krystalle (aus Alkohol). F: 175,5°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in verd. Säuren. — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub 2.3(CH₃)-Benzoylen-chinolin.

Oxim C₁₆H₁₃ON₂ = NC₁₆H₁₃:N·OH. B. Beim Erhitzen von 2.3(CO)-Benzoylen-chinolin mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von verd. Salzsäure (N., B., B. 34, 2470). — Nadeln (aus Alkohol). F: 261° (Zers.).

Phenylhydrazon C₂₁H₁₅N₃ = NC₁₆H₁₃:N·NH·C₆H₅. B. Beim Erhitzen von 2.3(CO)-Benzoylen-chinolin mit Phenylhydrazin in Eisessig bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (N., B., B. 34, 2470). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 183°.

4-Nitro-phenylhydrazon C₂₂H₁₄O₂N₄ = NC₁₆H₁₃:N·NH·C₆H₄·NO₂. B. Beim Erhitzen von 2.3(CO)-Benzoylen-chinolin mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Alkohol bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (N., B., B. 34, 2471). — Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 256°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Eisessig.

2. **3'-Oxo-[indeno-2'.1':5.6(oder 1'.2':6.7)-chinolin]¹⁾, 5(CO).6(oder 6.7(CO))-Benzoylen-chinolin, 9'-Oxo-[fluoreno-2'.1'(oder 2'.3'):2.3-pyridin]¹⁾** („Fluorenonchinolin“) C₁₆H₉ON, Formel I oder II. B. Bei 4—5-stündigem Erhitzen von 2-Amino-fluorenol mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Arsensäure (DIELS, STAHLIN, B. 35, 3275, 3282). Beim Erhitzen von 5(CH₃).6[oder 6.7(CH₃)]-Benzoylen-chinolin mit Natriumdichromat in Eisessig (D., Str.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (korr.). Löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. Leicht löslich in heißen verdünnten Säuren. — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd [6-Phenyl-chinolin]-carbonsäure-(x) (F: 264—265°) (Syst. No. 3265). — Das Hydrochlorid, Sulfat und Nitrat kristallisieren in gelben Nadeln.

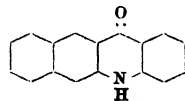


Hydroxymethylat C₁₇H₁₁O₂N = (HO)(CH₂)NC₁₆H₉:O. — Jodid C₁₇H₁₁ON·I + 1 H₂O. B. Beim Erhitzen von 5(CO).6[oder 6.7(CO)]-Benzoylen-chinolin mit Methyljodid im Rohr auf 100°; man wäscht das Reaktionsprodukt mit siedendem Methanol (D., Str., B. 35, 3282). Rote Krystalle + 1 H₂O. Zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. Oxo-Verbindungen C₁₇H₁₁ON.

1. **9-Oxo-9.10-dihydro-2.3-benzo-acridin, 2.3-Benzo-acridon (2.3-Benzo-acridol)** C₁₇H₁₁ON, s. nebenstehende Formel.

B. Aus 3-Anilino-naphthoesäure-(2) beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,03 bis 1,04) im Rohr auf 180° oder mit Zinkchlorid auf 200—220° (SCHÖPF, B. 26, 2590). Beim Erhitzen von 3-Anilino-naphthoesäure-(2)-anilid mit verd. Salzsäure im Rohr auf 180° (SCH., B. 26, 2590). Beim Erhitzen von 3-Acetanilino-naphthoesäure-(2) über den Schmelzpunkt oder mit Zinkchlorid (SCH., B. 26, 2595). Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2)-anilid beim Erhitzen mit Zinkchlorid erst auf 250°, dann längere Zeit auf 200—210° (SCH., B. 26, 2592). Beim Erhitzen eines Gemisches von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und Anilin mit Zinkchlorid auf 200—220° (SCH., B. 26, 2590). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). F: 304—305°; schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv dunkelrot; löslich in alkoh. Alkalilauge mit roter Farbe; unlöslich in wäBr. Alkalien (SCH., B. 26, 2590, 2593, 2594). — Liefert bei der Destillation über Zinkstaub 9.10-Dihydro-2.3-benzo-acridin und wenig 2.3-Benzo-acridin (SCH., B. 26, 2597; 27, 2840, 2841). Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig bildet sich als Hauptprodukt 9-Oxy-9.10-dihydro-2.3-benzo-acridin neben geringen Mengen 9.10-Dihydro-2.3-benzo-acridin (SCH., B. 27, 2841, 2844). Einw. von Natriumamalgam: SCH., B. 27, 2841, 2844. Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid 9-Chlor-2.3-benzo-acridin (SCH., B. 26, 2594, 2596). Die Einw. von Natriumnitrit in Eisessig liefert x-Nitro-[2.3-benzo-acridon] (SCH., B. 26, 2596). Bleibt beim Erhitzen mit Acetylchlorid und Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 250° unverändert (SCH., B. 26, 2594).



10-Äthyl-2.3-benzo-acridon C₁₉H₁₅ON = C₁₀H₆ < $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix}$ > C₆H₄. B. Beim Kochen von 2.3-Benzo-acridon mit Äthyljodid und Kaliumäthylat-Lösung (SCH., B. 26, 2594). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 174—175°.

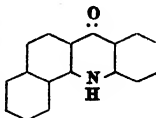
¹⁾ Zurstellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

10-Benzyl-2,3-benzo-acridon $C_{24}H_{17}ON = C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ N(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{matrix} C_6H_5$. B. Durch Benzilylierung von 2,3-Benzo-acridon im Rohr bei 150° (SCH., B. 26, 2595). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: $188-189^\circ$.

x-Nitro-[2,3-benzo-acridon] $C_{17}H_{10}O_4N_2 = HNC_7H_5(NO_2):O$. B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 2,3-Benzo-acridon in Eisessig (SCH., B. 26, 2596). — Scharlachrote Nadeln. F: 304° . Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

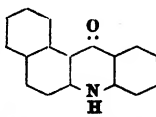
2. 9-Oxo-9,10-dihydro-3,4-benzo-acridin, 3,4-Benzo-acridon (3,4-Benzo-acridol) $C_{17}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erwärmen einer Lösung von N- α -Naphthyl-anthranilsäure in Benzol mit Phosphorpentachlorid und Kochen der Lösung des erhaltenen Chlorids mit Aluminiumchlorid (ULLMANN, A. 355, 349). — Bläugelbe Nadeln (aus Pyridin). Schmilzt oberhalb 360° . Unlöslich in Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht in heißem Pyridin mit schwach grüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert blau. — Liefert bei der Destillation über Zinkstaub 3,4-Benzo-acridin.

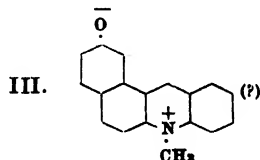
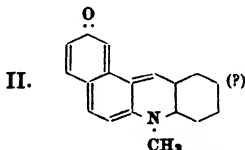
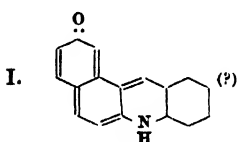


3. 9-Oxo-9,10-dihydro-1,2-benzo-acridin, 1,2-Benzo-acridon (1,2-Benzo-acridol) $C_{17}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erhitzen von [2-p-Toluolsulfamino-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton mit Salzsäure auf $150-180^\circ$ (ULLMANN, DENZLER, B. 39, 4332, 4339). Beim Erwärmen von N- β -Naphthyl-anthranilsäure mit Phosphorpentachlorid in Benzol und Erhitzen der Lösung des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid (U., A. 355, 351). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 383° (U., D.). Sehr schwer löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol (U., D.). Leicht löslich in heißem Pyridin (U.). Die alkoh. Lösung fluoresciert blau (U., D.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert blaugrün (U., D.; U.). — Gibt bei der Destillation über Zinkstaub 1,2-Benzo-acridin (U.).

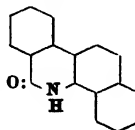


4. 5'-Oxo-10,5'-dihydro-[benzo-1'2':1,2-acridin] (?) $C_{17}H_{11}ON$, Formel I. Anhydro-[5'-oxy-[benzo-1'2':1,2-acridin]-hydroxymethylat] $C_{18}H_{13}ON$, Formel II bzw. III, s. S. 152.



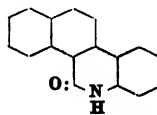
5. 9-Oxo-9,10-dihydro-1,2-benzo-phenanthridin, 1,2-Benzophenanthridon („ α -Naphthophenanthridon“) $C_{17}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erwärmen von 2-[2-Carboxy-phenyl]-naphthoesäure-(1)-amid mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung (GRAEBE, A. 335, 126). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). F: $332,5^\circ$. Sublimierbar. Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, leicht in heißem Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos und fluoresciert schwach blau. — Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht 1,2-Benzophenanthridin.

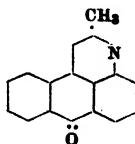


6. 9-Oxo-9,10-dihydro-7,8-benzo-phenanthridin, 7,8-Benzophenanthridon („ β -Naphthophenanthridon“) $C_{17}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erwärmen von 2-[1-Carboxy-naphthyl-(2)]-benzoesäure-amid mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung (G., A. 335, 128). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 338° . Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt beim Glühen mit Zinkstaub 7,8-Benzophenanthridin.



7. 2-Methyl-4,5(CO)-benzoylen-chinolin, 4,5(CO)-Benzoylen-chinonaldin $C_{17}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon mit Aceton und Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 185548; C. 1907 II, 863; Frdl. 9, 730). Beim Sublimieren von [4,5(CO)-Benzoylen-chinonyl-(2)]-essigsäure (Syst. No. 3366) (B. & Co.). — Gelbliche Prismen (aus Pyridin). Die Lösung in Pyridin ist farblos, die Lösung in konz. Schwefelsäure gelb mit grünlicher Fluorescenz.



3. 2-Methyl-4-phenyl-3-cinnamoyl-pyrrol $C_{20}H_{17}ON =$

$C_6H_5 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Benzaldehyd auf 2-Methyl-4-phenyl-3-acetyl-pyrrol in alkoholisch-alkalischer Lösung (KNORR, LANGE, B. 35, 3005). — F: 167°.

4. 2,4-Dibenzal-nortropanon-(3), 2,4-Dibenzal-nortropinon $C_{21}H_{19}ON$, Formel I.

2,4-Dibenzal-tropanon-(3), 2,4-Dibenzal-tropinon $C_{22}H_{21}ON$, Formel II. B. Bei der Einw. von Benzaldehyd auf Tropinon (S. 258) in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder wäßrig-alkoholischer Natronlauge (WILLSTÄTTER, B. 30, 731, 734, 2681, 2716; 31, 1588). — Gelbe Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 152°; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (W., B. 30, 734, 735). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist intensiv orangerot (W., B. 30, 735). — Liefert bei der Oxydation mit

$H_2C \text{---} CH_2$ Chromschwefelsäure Benzaltropinsäure $HO_2C \cdot HC \cdot N(CH_2)_2 \cdot CH \cdot C : (CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Syst. No. 3286), Benzaldehyd und Benzoesäure (W., B. 31, 1587, 1589). — $C_{22}H_{21}ON + HCl$. Hellgelbe Prismen. F: 270—271° (Zers.); sehr schwer löslich in heißem Wasser und in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in heißem Alkohol (W., B. 30, 735). — Sulfat. Hellgelbe Nadeln (W., B. 30, 735). — $2C_{22}H_{21}ON + H_2Cr_2O_7$. Gelbe, mikroskopische Prismen (aus Wasser) (W., B. 31, 1589 Anm.).

Phenylhydrason $C_{22}H_{21}N_2 = CH_2 \cdot NC_6H_5 : (CH \cdot C_6H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von 2,4-Dibenzal-tropinon mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (W., B. 30, 735). — Gelbe Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 193°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich schwer in heißem Alkohol, leicht in Äther und Chloroform. Die Lösung in Chloroform fluoresciert grünlich.

Hydroxymethylat $C_{22}H_{25}O_2N = (HO)(CH_2)_2NC_6H_5 : (CH \cdot C_6H_5)_2 \cdot O$. — Jodid $C_{22}H_{24}ON \cdot I$. B. Beim Zusatz von Methyljodid zu einer konz. Lösung von 2,4-Dibenzal-tropinon in Benzol (W., B. 30, 736). Nadeln (aus Wasser). F: 264—265° (Zers.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Wird beim Erwärmen mit Silberoxyd in wäßr. Lösung zersetzt.

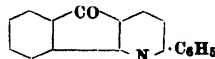
5. 3-Oxo-2,4-dibenzal-granatanin, 2,4-Dibenzal-granatonin $C_{23}H_{21}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von Granatonin (S. 261) mit Benzaldehyd in Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff (PICCININI, G. 29 I, 418). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 182—183°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

9-Methyl-2,4-dibenzal-granatonin, Dibenzalpseudo-pelletierin $C_{24}H_{23}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Benzaldehyd auf N-Methyl-granatonin in Eisessig in Gegenwart von Chlorwasserstoff (P., R. A. L. [5] 8 I, 395; G. 29 I, 411). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Rhombisch pyramidal (BOERIS, Z. Kr. 43, 488; vgl. Groth, Ch. Kr. 6, 898). F: 200°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

13. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}ON$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{15}H_{11}ON$.

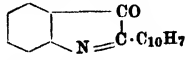
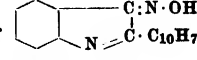
1. 3'-Oxo-6-phenyl-[indeno-1'2':2,3-pyridin]¹⁾, 6-Phenyl-2,3(CO)-benzoylen-pyridin $C_{15}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Destillieren von 6-Phenyl-2,3(CO)-benzoylen-pyridin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3366) mit Natronkalk (DOEBNER, KUNTZE, A. 249, 124). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 68°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und



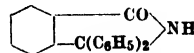
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Äther. Die Lösung in Eisessig fluoresciert grün. — Gibt mit Hydroxylamin ein farbloses, bei 84° schmelzendes Oxim. — $2C_{15}H_{11}ON + CrO_3$ (bei 90°). Orangerote Krystalle (aus Wasser).

2. 3-Oxo-2- β -naphthyl-indolenin $C_{18}H_{11}ON$, Formel I.

3-Oximino-2- β -naphthyl-indolenin (3-Nitroso-2- β -naphthyl-indol) I.  II. 
 $C_{18}H_{11}ON$, Formel II. B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 2- β -Naphthyl-indol in Eisessig (BRUNCK, A. 272, 205). — Gelbrote Blättchen (aus Eisessig). F: 248° (Zers.).

2. 3-Oxo-1,1-diphenyl-isoindolin, 3,3-Diphenyl-phthalimidin $C_{20}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.



2,3,3-Triphenyl-phthalimidin $C_{25}H_{19}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C(C_6H_5)_2 \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von 3,3-Diphenyl-phthalid mit Anilin und salzsaurem Anilin (O. FISCHER, HEPP, B. 27, 2793; vgl. R. MEYER, LANGE, B. 40, 1459). — Prismen (aus Alkohol). F: 189° (F., H.; M., L.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Alkalien (F., H.). Löst sich farblos in konz. Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder gefällt (F., H.). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in alkoh. Kalilauge in geringer Menge Triphenylmethan-carbonsäure-(2) (M., L.). Spaltet sich beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure auf 180° in 3,3-Diphenyl-phthalid und Anilin (F., H.).

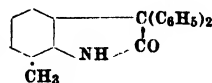
2-Anilino-3,3-diphenyl-phthalimidin $C_{26}H_{20}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C(C_6H_5)_2 \end{smallmatrix} N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Bei 8-stdg. Kochen von 3,3-Diphenyl-phthalid mit Phenylhydrazin (R. MEYER, SAUL, B. 26, 1273; vgl. GATTERMANN, B. 32, 1133). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 230° bis 231°; löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; auf Zusatz von etwas Eisenchlorid wird die Lösung braun, bei gelindem Erwärmen violett (M., S.).

3. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{17}ON$.

1. **Lactam der β -Amino- α,α,β -triphenyl-propionsäure** $C_{21}H_{17}ON = OC \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5$.

Lactam der β -Anilino- α,α,β -triphenyl-propionsäure $C_{27}H_{21}ON = OC \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown N(C_6H_5) \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5$. B. Aus Diphenylketen in Petroläther und Benzalanilin in Äther in einer Kohlendioxyd- oder Wasserstoff-Atmosphäre (STAUDINGER, B. 40, 1147; A. 356, 95). — Krystalle (aus Eisessig). F: 159–160°. Destilliert in kleineren Mengen unzersetzt. Schwer löslich in Ligroin, Äther, Alkohol und kaltem Eisessig, leicht in Benzol und heißem Eisessig. — Bei längerem Kochen mit konzentrierter, alkoholisch-wäßriger Kalilauge entsteht β -Anilino- α,α,β -triphenyl-propionsäure. Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° Diphenyleisigsäure, Anilin und Benzaldehyd.

2. **2-Oxo-7-methyl-3,3-diphenyl-indolin, 7-Methyl-3,3-diphenyl-oxindol** $C_{21}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XII, S. 784.



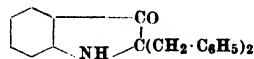
4. Oxo-Verbindungen $C_{22}H_{19}ON$.

1. **5-Oxo-2,4,4-triphenyl-pyrrolidin, 2,4,4-Triphenyl-pyrrolidon-(5)** $C_{22}H_{19}ON = \begin{smallmatrix} (C_6H_5)_2C \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B. Beim Behandeln von 2,4,4-Triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) oder von 1-Anilino-2,4,4-triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) mit Natrium in heißem Amylalkohol (JAPP, KLINGEMANN, Soc. 57, 666, 671, 682, 695). — Nadeln (aus Alkohol). F: 201°. Schwer löslich in heißem Alkohol.

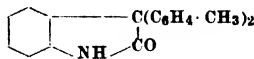
1-Methyl-2,4,4-triphenyl-pyrrolidon-(5) $C_{23}H_{21}ON = \begin{smallmatrix} (C_6H_5)_2C \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B. Bei der Reduktion von 1-Methyl-2,4,4-triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) mit Natrium in heißem Amylalkohol (J., K., Soc. 57, 671, 700). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153,5°.

1 - Acetyl-2.4.4-triphenyl-pyrrolidon - (5) $C_{24}H_{21}O_2N =$
 $(C_6H_5)_2C \text{---} CH_2 \text{---} OC \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.4-Triphenyl-pyrrolidon-(5) mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Kaliumacetat auf 180° (J., K., *Soc.* 57, 696). — Krystalle (aus Petroläther). *F*: 105°.

2. 3-Oxo-2.2-dibenzyl-indolin, 2.2-Dibenzyl-indoxyl $C_{25}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MADELUNG, *B.* 57 [1924], 243, 251. — *B.* Beim Behandeln von Indoxyl mit Benzylchlorid in alkal. Lösung (THESEN, *H.* 23, 25). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Wasser). *F*: 174—175° (M.; vgl. Th.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (Th.). Die konzentrierte alkoholische Lösung ist dunkelrot, die verdünnte alkoholische Lösung fluoresciert stark grün (Th.).



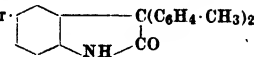
3. 2-Oxo-3.3-di-p-tolyl-indolin, 3.3-Di-p-tolyl-oxindol (Toluisatin) $C_{23}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Isatin und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2638). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 200—201°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.



1-Äthyl-3.3-di-p-tolyl-oxindol $C_{24}H_{23}ON = C_6H_4 \text{---} \langle \text{N}(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \rangle \text{---} CO$. *B.* Beim Erhitzen von 3.3-Di-p-tolyl-oxindol mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung im Rohr im Wasserbad (B., L., *B.* 18, 2640). Aus N-Äthyl-isatin und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (B., L.). — Blättchen (aus Äther). *F*: 108°. — Wird weder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge noch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° verseift.

1-Acetyl-3.3-di-p-tolyl-oxindol $C_{24}H_{21}O_2N = C_6H_4 \text{---} \langle \text{N}(CO \cdot CH_3)_2 \rangle \text{---} CO$. *B.* Beim Kochen von 3.3-Di-p-tolyl-oxindol mit Essigsäureanhydrid (B., L., *B.* 18, 2639). — Nadeln (aus Essigsäure). *F*: 142—143°. — Wird beim Kochen mit Alkalien verseift.

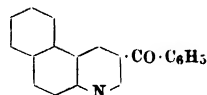
5-Brom-3.3-di-p-tolyl-oxindol (Bromtoluisatin) $Br \cdot C_6H_4 \text{---} \langle \text{N}(CO \cdot CH_3)_2 \rangle \text{---} CO$. *B.* Aus 5-Brom-isatin und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (B., L., *B.* 18, 2641). — Nadeln. *F*: 235°. — Liefert ein bei 156° schmelzendes, in Nadeln krystallisierendes N-Acetylderivat, das bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt wird.



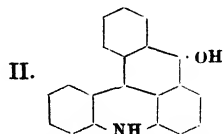
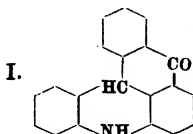
14. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}ON$.

1. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{13}ON$.

1. 3-Benzoyl-5.6-benzo-chinolin („Benzoylnaphtho-chinolin“) $C_{20}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von 3-Benzoyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3366) (BORSCHKE, *B.* 42, 4085). — Nadeln (aus wäBr. Aceton). *F*: 108—109°.



2. 1(CO).9-Benzoylen-9.10-di-hydro-acridin, 10-Oxo-9.10-di-hydro-cöramiden bzw. **10-Oxy-cöramiden, Cöramidenol** $C_{20}H_{13}ON$, Formel I bzw. II. *B.* Bei der Reduktion von Cöramidonin (S. 364) in saurer, neutraler oder alkalischer Lösung (DECKER, *A.* 348, 248). — Dunkelrote, unbeständige Substanz. Löslich in Äther und Benzol mit starker rotgelber Fluorescenz. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in warmen Alkalien mit dunkelroter Farbe. — Oxydiert sich leicht an der Luft. Geht leicht in hochmolekulare schwarze Substanzen über.



Acetylderivat $C_{23}H_{15}O_2N = C_{20}H_{13}ON(CO \cdot CH_3)$. *B.* Bei der Reduktion von Cöramidonin mit Zinkstaub in Gegenwart von Acetanhydrid (DECKER, *A.* 348, 249). — Dunkelrote Krystalle. *F*: 254°. Die Lösungen fluorescieren gelb. Unlöslich in kalten Alkalien. Wird beim Kochen mit Alkalien verseift.

2. 2-Cinnamoyl-carbazol, Styryl-carbazolyl-(2)-keton $C_{21}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel.

B. Aus 2-Acetyl-carbazol und Benzaldehyd in Natrium-äthylat-Lösung (BORSCH, FEISE, B. 40, 381). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 282°.



3. 5-Oxo-2.4.4-triphenyl- Δ^2 -pyrrolin, 2.4.4-Triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5)

$C_{22}H_{17}ON = (C_6H_5)_3C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Aus α, β -Dibenzoyl-styrol-monoimid (Bd. VII, S. 836)

durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder durch Kochen mit Eisessig, Acetanhydrid, Alkohol oder verd. Schwefelsäure (JAPP, KLINGEMANN, Soc. 57, 692, 694). Beim Kochen der Verbindung $C_{22}H_{17}ONBr_2$ (s. bei α, β -Dibenzoyl-styrol-monoimid) mit alkoh. Kalilauge (J., K., Soc. 57, 693). Beim Erhitzen von α, α, γ -Triphenyl- Δ^2, γ -crotonlacton mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (J., K., Soc. 57, 694). — Prismen (aus Äther). Triklin pinakoidal (TUTTON, Soc. 57, 720; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 535). F: 221° (J., K.). Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig und siedendem Isoamylalkohol (J., K.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 3.5-Dioxo-2.4.4-triphenyl-pyrrolidin (J., TINGLE, Soc. 71, 1146). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Isoamylalkohol 2.4.4-Triphenyl-pyrrolidon-(5) (S. 360) (J., K.). Reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid oder Phenylhydrazin (J., K.).

1-Methyl-2.4.4-triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{22}H_{19}ON = (C_6H_5)_3C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot \text{N}(CH_3) \cdot \text{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$

B. Entsteht bei Einw. von alkoh. Methylamin-Lösung auf cis- α, β -Dibenzoyl-styrol unterhalb 40° in einer triklinen und einer trigonalen Form; oberhalb 40° erhält man nur die triklinen Form (JAPP, KLINGEMANN, Soc. 57, 697, 698). Die triklinen Form bildet sich auch beim Erhitzen von α, α -Diphenyl- β -benzoyl-propionsäure-methylamid (J., K., Soc. 57, 697, 703).

a) Triklinen Form. Farblose Prismen (aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff). Triklin pinakoidal (TUTTON, Soc. 57, 724; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 535). F: 143° (J., K.). Destilliert unter 30 mm Druck unzersetzt und geht dabei in die trigonale Form über.

b) Trigonalen Form. Gelblichbraune Tafeln (aus Alkohol). Trigonal (T., Soc. 57, 726; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 536). F: 138° (J., K.). — Bei der Oxydation mit Chromsäure und Essigsäure entsteht eine Verbindung $C_{22}H_{19}O_2N$ (Tafeln; F: 167°) (J., K., Soc. 57, 701). Die Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol führt zu 1-Methyl-2.4.4-triphenyl-pyrrolidon-(5) (J., K.). Beim Bromieren erhält man aus beiden Formen das gleiche x-Brom-Derivat (S. 363) (J., K.).

1-Äthyl-2.4.4-triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{24}H_{21}ON = (C_6H_5)_3C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot \text{N}(C_2H_5) \cdot \text{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$. B.

Entsteht bei Einw. von Äthylamin auf cis- α, β -Dibenzoyl-styrol in alkoh. Lösung bei niedriger Temperatur in einer triklinen und einer monoklinen Form; in warmer konzentrierter Lösung bildet sich nur die triklinen Form (JAPP, KLINGEMANN, Soc. 57, 703, 704). Diese Form erhält man auch beim Erhitzen von α, α -Diphenyl- β -benzoyl-propionsäure-äthylamid auf 340° (J., K., Soc. 57, 706). — Triklin pinakoidale Prismen (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 123° und Kp_{28} : 312—314° oder monoklin prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 129° (J., K.; TUTTON, Soc. 57, 730, 733; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 537, 538). Beide Formen lassen sich ineinander überführen. — Liefert beim Bromieren ein x-Brom-Derivat (S. 363) (J., K.).

1-Propyl-2.4.4-triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{25}H_{23}ON = (C_6H_5)_3C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot \text{N}(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot \text{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Erhitzen von cis- α, β -Dibenzoyl-styrol mit Propylamin in alkoh. Lösung auf 100° (JAPP, KLINGEMANN, Soc. 57, 706). — Prismen (aus Alkohol).

Rhombsch (TUTTON, Soc. 57, 741; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 539). F: 104—105° (J., K.). In einem Falle wurde daneben eine monoklin-prismatische Form vom Schmelzpunkt 95—98° isoliert (J., K.; vgl. T., Soc. 57, 738; Groth).

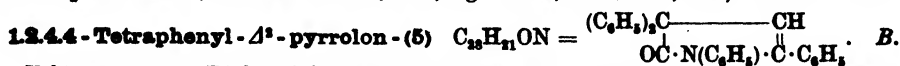
1-Isoamyl-2.4.4-triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{27}H_{27}ON = (C_6H_5)_3C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot \text{N}(C_4H_9) \cdot \text{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$

B. Beim Erhitzen von cis- α, β -Dibenzoyl-styrol mit Isoamylamin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (SMEDLEY, Soc. 95, 220). — Prismen. F: 66°.

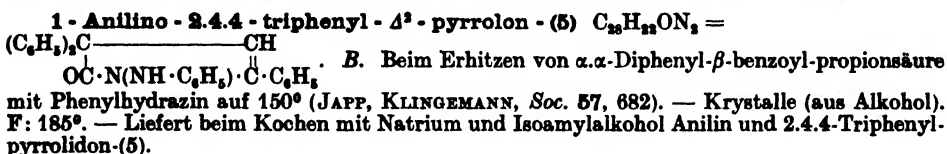
1-Allyl-2.4.4-triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{23}H_{21}ON = (C_6H_5)_3C \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot \text{N}(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2) \cdot \text{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$

B. Bei kurzem Erhitzen von cis- α, β -Dibenzoyl-styrol

mit Allylamin im Rohr auf 100° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 707). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (TUTTON, *Soc.* 57, 743; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 540). F: 110—112°.



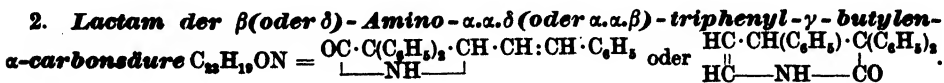
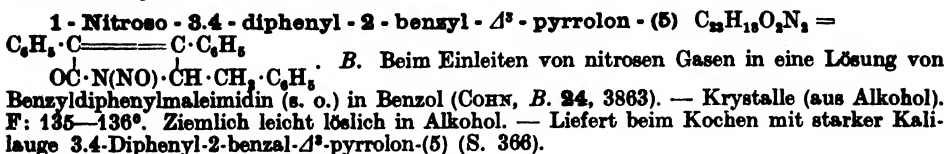
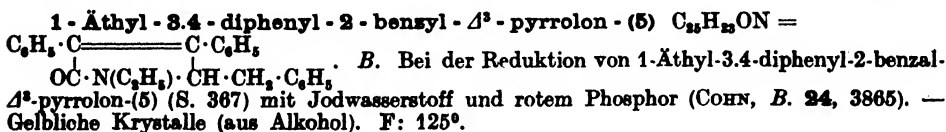
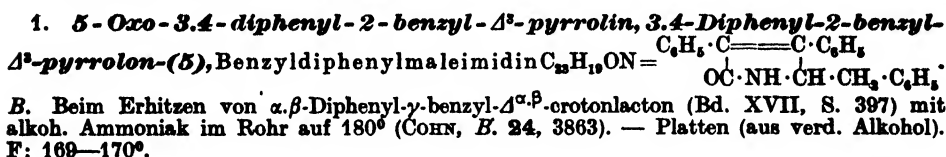
Beim Erhitzen von α,α -Diphenyl- β -benzoyl-propionsäure mit Anilin im Rohr auf 180—200° (KLOBB, *C. r.* 180, 1255; *Bl.* [3] 23, 523). Beim Erhitzen von α,α,γ -Triphenyl- $\Delta^{\beta,\gamma}$ -crotonlacton mit Anilin auf 150—190° (KL.). — Krystallisiert mit 1 C_6H_5 aus Benzol monoklin prismatisch (CHEVALLIER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 542); F: 115°, aus Alkohol monoklin prismatisch; F: 133—134° (CH.; vgl. *Groth*) oder hexagonal (CH.); F: 123—124°.



x-Brom-1-methyl-2.4.4-triphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) $C_{25}H_{19}ONBr$. *B.* Aus beiden Formen des 1-Methyl-2.4.4-triphenyl- Δ^1 -pyrrolons-(5) und Brom in Chloroform (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 699). — Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (TUTTON, *Soc.* 57, 728; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 537). F: 153° (J., K.). — Wird durch alkoh. Kalilauge bei 150° bis 160° nicht verändert (J., K.).

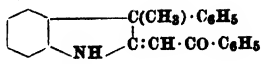
x-Brom-1-äthyl-2.4.4-triphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) $C_{27}H_{21}ONBr$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* 57, 705). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Schwefelkohlenstoff). Monoklin prismatisch (TUTTON, *Soc.* 57, 736; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 538). F: 142° (J., K.).

4. Oxo-Verbindungen $C_{25}H_{19}ON$.



Lactam der β (oder δ)-Anilino- α,α,δ (oder α,α,β)-triphenyl- γ -butylen- α -carbonsäure $C_{26}H_{23}ON = \begin{array}{c} \text{OC} \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \\ \text{N}(C_6H_5) \end{array}$ oder $\begin{array}{c} HC \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \\ HC - N(C_6H_5) - CO \end{array} \cdot B.$ Aus Diphenylketen und Zimtaldehyd-anil in Benzol-Lösung (STAUDINGER, *A.* 356, 100). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171—172°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und kaltem Eisessig, leicht in heißem Eisessig, Essigester und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Einw. von alkoh. Kalilauge führt zum Kaliumsalz einer unbeständigen Säure.

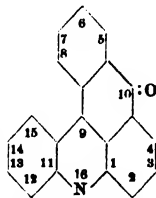
3. **3-Methyl-3-phenyl-2-phenacal-indolin** $C_{23}H_{19}ON$, s. nebenstehende Formel.

1.3-Dimethyl-3-phenyl-2-phenacal-indolin $C_{24}H_{21}ON$ = 
 $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(CH_3)(C_6H_5) \\ \diagdown N(CH_3) \end{matrix} C:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Schütteln von 1.3-Dimethyl-3-phenyl-2-methylen-indolin (Bd. XX, S. 477) mit Benzoylchlorid und Kalilauge (PLANCHER, G. 28 II, 399). — Gelbliche Krystalle (aus Essigester). F: 141°.

15. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}ON$.

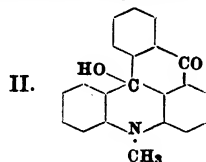
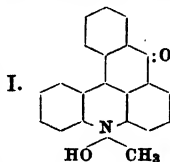
1. Oxo-Verbindungen $C_{20}H_{11}ON$.

1. **1(CO)-9-Benzoylen-acridin, Cöramidonin** $C_{20}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „Cöramidonin“ abgeleiteten Namen. — B. Bei Einw. wasserentziehender Mittel auf 1-Anilino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 126444; C. 1902 I, 78; *Frdl.* 8, 419; vgl. DAMMANN, GATTERMANN, C. 1902 II, 368). Aus 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure durch Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure bis auf 180° oder besser durch kurze Einw. von rauchender Schwefelsäure (15% SO_3 -Gehalt) unterhalb 10° (DECKER, A. 348, 243, 244). Aus dem Chlorid der 2-[Acridyl-(9)]-benzoesäure durch Kochen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff-Lösung (DA., G.). — Goldgelbe Blättchen (aus Methanol) oder metallglänzende, gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). F: 206° (DA., G.; DE.). Sublimiert leicht (DE.). Löslich in Pyridin und Eisessig mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (B. & Co.; DE.). — Gibt bei der Reduktion Cöramidenol (S. 361) (DE.). Beim Schütteln mit Dimethylsulfat in Benzol entsteht N-Methyl-cöramidoniumsulfomethylat (s. u.) (DE.). — $2C_{20}H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$. Roter Niederschlag. F: 260° (DE.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser (DE.). — Pikrat $C_{20}H_{11}ON + C_6H_5O_3N_3$. Rote Krystalle. F: 241° (DE.).

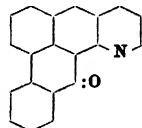


Cöramidonin - hydroxymethylat, N-Methyl-cöramidoniumhydroxyd bzw. **16-Methyl-9-oxy-10-oxo-9.10-dihydro-cöramiden, N-Methyl-cöramidonol** $C_{21}H_{15}O_2N$, Formel I bzw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I.

— B. Das Sulfomethylat (s. u.) entsteht beim Schütteln von Cöramidonin mit Dimethylsulfat in Benzol (DECKER, A. 348, 245), das Sulfat bei Einw. von rauchender Schwefelsäure auf das Lacton der 2-[9-Oxy-10-methyl-9.10-dihydro-acridyl-(9)]-benzoesäure (Syst. No. 4287) in der Kälte (DE., A. 348, 248); die freie Base erhält man beim Behandeln der Salze mit Natronlauge (DE., A. 348, 247). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 126°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Liefert beim Kochen mit Methanol bzw. Alkohol N-Methyl-cöramidonol-methyläther bzw. -äthyläther (Syst. No. 3239). — Jodid $C_{21}H_{15}ON \cdot I$. B. Beim Versetzen einer heißen salzsauren Lösung des Sulfomethylats mit Kaliumjodid-Lösung (DE., A. 348, 246). Braunrote Nadeln. Schmilzt bei 218° unter Abspaltung von Methyljodid. Löslich in siedendem Wasser. — Sulfomethylat. Rote Blättchen. Die wäsr. Lösung färbt Seide gelbrot, tannierte Baumwolle braunrot. — Nitrat. Braunrote Krystalle. F: 188—189°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{21}H_{15}ON \cdot O \cdot C_6H_5(NO_2)_2$. Rote Krystalle. F: 208°.

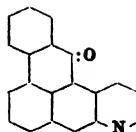


2. **8(CO)-3'-Benzoylen-[benzo-1'2':6.7-chinolin]¹⁾, [Benzanthrono-4'3':2.3-pyridin]¹⁾ („ α -Benzanthronchinolin“) $C_{20}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von 1-Aminoanthrachinon mit Glycerin (BASF, D. R. P. 188193; C. 1908 I, 568; *Frdl.* 9, 829) bzw. Derivaten des Glycerins wie Triacetin (BASF, D. R. P. 204354; C. 1909 I, 113; *Frdl.* 9, 819) bei Gegenwart von Schwefelsäure. — Braunes Pulver. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (BASF, D. R. P. 204354). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf 220—230° einen blauen Küpenfarbstoff (BASF, D. R. P. 188193).**



¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

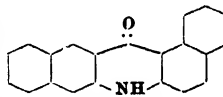
3. 5(CO).6'-Benzoylen-[benzo-1'.2':6.7-chinolin]¹⁾, [Benz-anthrone-3'.4':2.3-pyridin]¹⁾ („Benz-anthronechinolin“ $C_{20}H_{11}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf ca. 155° (BASF, D. R. P. 171939; *C.* 1906 II, 573; *Frdl.* 8, 369; BALLY, *B.* 38, 194), neben 6.7-Phthalyl-chinolin (Syst. No. 3228) (BASF, D. R. P. 171939; BA., SCHOLL, *B.* 44 [1911], 1657 Anm. 4). Entsteht aus 2-Amino-anthrachinon auch bei Einw. von Derivaten des Glycerins, wie Dichlorhydrin, in konz. Schwefelsäure bei 150° (BASF, D. R. P. 204354; *C.* 1909 I, 113; *Frdl.* 9, 818). Bildet sich bei der Kondensation von 5.6-Phthalyl-chinolin (Syst. No. 3228) mit Glycerin (BA., *B.* 38, 195). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 251° (BASF, D. R. P. 171939; BA.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol mit gelber Farbe (BASF, D. R. P. 204354). — Liefert beim Bromieren eine Monobromverbindung (s. u.) (BASF, D. R. P. 193959; *C.* 1908 I, 1112; *Frdl.* 9, 823). Beim Schmelzen mit Ätzkali entsteht Cyananthren (Syst. No. 3611) (BASF, D. R. P. 172609; *C.* 1906 II, 646; *Frdl.* 8, 371; vgl. BASF, D. R. P. 171939; BA.; Schultz, *Tab.* 7. Aufl., No. 1271).



α -Brom- β -benzanthronechinolin $C_{20}H_{10}ONBr$. *B.* Beim Bromieren von β -Benz-anthronechinolin (BASF, D. R. P. 193959; *C.* 1908 I, 1112; *Frdl.* 9, 823). — Goldgelbe Nadeln (aus Xylol). F: 298°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelbroter Farbe, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Alkalilauge, löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb.

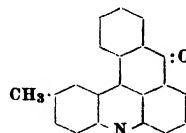
2. Oxo-Verbindungen $C_{21}H_{13}ON$.

1. 9-Oxo-9.10-dihydro-1.2;6.7-dibenzo-acridin, 1.2;6.7-Dibenzo-acridon (1.2;6.7-Dibenzo-acridol) $C_{21}H_{13}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit β -Naphthylamin auf 260—280°, neben β , β -Dinaphthylamin und 3-Oxy-naphthoesäure-(2)- β -naphthylamid (STROHBACH, *B.* 34, 4149). Neben β , β -Dinaphthylamin beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 3-Oxy-naphthoesäure-(2) und 3-Amino-naphthoesäure-(2) mit 35%igem Ammoniak und Zinkchlorid im Rohr auf 260—280° (MÖHLAU, *B.* 28, 3098; vgl. ST., *B.* 34, 4148). — Gelbe Nadeln (aus Methanol oder wäbr. Pyridin). Schmilzt oberhalb 300° (M.; Str.). Destilliert unzersetzt (Str.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (M.), löslich in Pyridin mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (Str.). Unlöslich in Säuren und wäbr. Alkalilaugen (M.); die Lösung in alkoh. Kalilauge fluoresciert gelbgrün (Str.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün (M.; Str.).



10-Äthyl-1.2;6.7-dibenzo-acridon $C_{23}H_{17}ON = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \diagdown \end{smallmatrix} \text{C}_{10}H_6$. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz des 1.2;6.7-Dibenzo-acridons mit Äthyljodid im Rohr auf 130—150° (STROHBACH, *B.* 34, 4155). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 204,5—205°. Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton und Benzol, schwer löslich in Ligroin. Die Lösungen fluorescieren grün. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot und fluoresciert beim Erwärmen gelbgrün.

2. 7-Methyl-1(CO).9-benzoylen-acridin, 14-Methyl-cöramidonin $C_{21}H_{15}ON$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Toluidino-anthrachinon mit ca. 70%iger Schwefelsäure auf 150° (BAYER & Co., D.R.P. 126444; *C.* 1902 I, 78; *Frdl.* 6, 420). — Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Löslich in Eisessig mit gelber Farbe und gelbbrauner Fluorescenz, in Pyridin mit goldgelber Farbe und grüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivbraun.



3. Oxo-Verbindungen $C_{22}H_{15}ON$.

1. 4-Oxo-2.3.5-triphenyl-pyrrolenin $C_{22}H_{15}ON = \begin{smallmatrix} \text{OC} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \end{smallmatrix}$

4-Oximino-2.3.5-triphenyl-pyrrolenin (4-Nitroso-2.3.5-triphenyl-pyrrol) $C_{22}H_{15}ON_2 = \begin{smallmatrix} \text{HO} : \text{N} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \diagdown \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Behandeln von 2.3.5-Triphenyl-pyrrol in alkoh.

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Natriumäthylat-Lösung mit Isoamylnitrit unter Kühlung; man zerlegt das entstandene Natriumsalz mit Kohlendioxyd (ANGELICO, CALVELLO, *G.* 31 II, 7). — Gelbbraune Schuppen (aus Benzol), goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197—199° (Zers.) (A., C.). — Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Aceton unter Kühlung oder beim Kochen mit Isoamylnitrit in alkoh. Lösung das Anhydrid des aci-4-Nitro-2.3.5-triphenyl-pyrrolenins (s. u.) (A., LABISI, *G.* 40 I, 418). Beim Kochen mit Hydroxylamin in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (A., R. A. L. [5] 14 I, 703) oder mit Zinkstaub in alkoh. Essigsäure (A., R. A. L. [5] 14 II, 168) erhält man 4-Amino-2.3.5-triphenyl-pyrrol. — Das Natriumsalz gibt mit Metallsalzen farbige Niederschläge (A., C.).



B. Beim Kochen von 4-Oximino-2.3.5-triphenyl-pyrrolenin mit Äthyljodid in alkoh. Natriumäthylat-Lösung (ANGELICO, CALVELLO, *G.* 31 II, 8). — Rotbraune Nadeln (aus Petroläther). F: 125°.

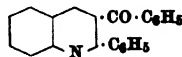
4-Benzoyloximino-2.3.5-triphenyl-pyrrolenin $C_{25}H_{20}O_2N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : C - C \cdot C_6H_5$
 $C_6H_5 \cdot \dot{C} : N \cdot \dot{C} \cdot C_6H_5$ B. Bei Einw. von Benzoylchlorid und verd. Natronlauge auf 4-Oximino-2.3.5-triphenyl-pyrrolenin (A., C., *G.* 31 II, 9). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 189°.

Carbanilsäurederivat des 4-Oximino-2.3.5-triphenyl-pyrrolenins $C_{25}H_{21}O_2N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N : C - C \cdot C_6H_5$
 $C_6H_5 \cdot \dot{C} : N \cdot \dot{C} \cdot C_6H_5$ B. Durch Einw. von Phenylisocyanat auf 4-Oximino-2.3.5-triphenyl-pyrrolenin in Benzol bei niedriger Temperatur (A., C., *G.* 31 II, 10). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol). F: 142°.

Anhydrid des aci-4-Nitro-2.3.5-triphenyl-pyrrolenins $C_{44}H_{30}O_2N_4 =$
 $C_6H_5 \cdot C - C : N(O) \cdot O \cdot (O) : N : C - C \cdot C_6H_5$
 $C_6H_5 \cdot \dot{C} : N \cdot \dot{C} \cdot C_6H_5$ B. Aus 4-Oximino-2.3.5-triphenyl-pyrrolenin durch Behandeln mit Kaliumpermanganat in Aceton bei 0° oder durch Kochen mit Isoamylnitrit in alkoh. Lösung (ANGELICO, LABISI, *G.* 40 I, 419). — Rotes Krystallpulver (aus Isoamylalkohol). F: 190° (Zers.). Unlöslich in Alkalilauge. — Liefert bei Einw. von Reduktionsmitteln meist nur 4-Amino-2.3.5-triphenyl-pyrrol, beim Kochen mit Natriumarsenit-Lösung oder mit Natriumsulfid in alkal. Lösung daneben 4-Oximino-2.3.5-triphenyl-pyrrolenin.

4-Diazo-2.3.5-triphenyl-pyrrolenin $C_{22}H_{15}N_3 =$
 $(N_2)C - C \cdot C_6H_5$
 $C_6H_5 \cdot \dot{C} : N \cdot \dot{C} \cdot C_6H_5$ Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. bei 4-Amino-2.3.5-triphenyl-pyrrol, Syst. No. 3401.

2-Phenyl-3-benzoyl-chinolin $C_{22}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit Dibenzoylmethan im Rohr auf 200—210° (STARK, *B.* 42, 718). — Nadeln (aus Methanol). F: 134—135°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in heißem Methanol, Alkohol und Äther, schwerer in Essigester, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. — Wird beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in 2-Phenyl-chinolin und Benzoesäure gespalten.



Oxim $C_{22}H_{15}ON_2 = NC_6H_5(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot OH$. B. Beim Erhitzen von 2-Phenyl-3-benzoyl-chinolin mit Hydroxylamin-hydrochlorid und alkoh. Natronlauge (STARK, *B.* 42, 719). — Krystalle (aus Benzol). F: 210—211.

4. 5-Oxo-3.4-diphenyl-2-benzal- Δ^1 -pyrrolin, 3.4-Diphenyl-2-benzal- Δ^1 -pyrrolon-(5), Benzaldiphenylmaleimidin $C_{22}H_{17}ON =$
 $C_6H_5 \cdot C = C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot \dot{C} : CH \cdot C_6H_5$ B. Beim Kochen von α . β -Diphenyl- β -phenacetyl-acrylsäureamid

(Bd. X, S. 789) mit Eisessig (COHN, *B.* 24, 3859). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 241—242°. Fast unlöslich in siedendem Alkohol, ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig. — Gibt mit Brom in Chloroform 3.4-Diphenyl-2-[α -brom-benzal]- Δ^1 -pyrrolon-(5). Liefert bei Einw. von nitrosen Gasen in Eisessig + wenig Wasser δ -Nitro- γ -oxo- α . β . δ -triphenyl- α -butylen- α -carbonsäureamid (Bd. X, S. 789), in Benzol-Lösung 3.4-Diphenyl-2-

[α -nitro-benzal]- Δ^3 -pyrrolon-(5) sowie (gelegentlich als einziges Reaktionsprodukt) eine Verbindung $C_{30}H_{23}O_6N_3$ (s. u.) (C., B. 24, 3872).

Verbindung $C_{30}H_{23}O_6N_3$ (?). B. Entsteht zuweilen als einziges Produkt oder neben 3.4-Diphenyl-2-[α -nitro-benzal]- Δ^3 -pyrrolon-(5) (s. u.) beim Behandeln von Benzaldiphenylmaleimidin mit nitrosen Gasen in Benzol (COHN, B. 24, 3873). — Gelbe Platten. F: 173°. — Zersetzt sich bei 195–198° unter Bildung von 3.4-Diphenyl-2-[α -nitro-benzal]- Δ^3 -pyrrolon-(5).

1 - Äthyl - 3.4 - diphenyl - 2 - benzal - Δ^3 - pyrrolon - (5) $C_{25}H_{21}ON =$
 $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot N(C_2H_5) \cdot \dot{C} : CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von α . β -Diphenyl- β -phenacetyl-acrylsäure-äthylamid (Bd. X, S. 789) mit Eisessig (COHN, B. 24, 3860). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 144–146°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert in Benzol-Suspension beim Behandeln mit nitrosen Gasen eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_4N_2$ (s. u.) (C., B. 24, 3874).

Verbindung $C_{18}H_{14}O_4N_2$. B. Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung in Benzol-Suspension mit nitrosen Gasen (COHN, B. 24, 3874). — Hellgelbe Blätter (aus Alkohol). F: 151°. Sublimiert unzersetzt.

3.4 - Diphenyl - 2 - [α - brom - benzal] - Δ^3 - pyrrolon - (5) $C_{23}H_{19}ONBr =$
 $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot \dot{C} : CBr \cdot C_6H_5$. B. Aus Benzaldiphenylmaleimidin und Brom in Chloroform (COHN, B. 24, 3859). — Nadeln. F: 213–214°.

3.4 - Diphenyl - 2 - [α - nitro - benzal] - Δ^3 - pyrrolon - (5) $C_{23}H_{19}O_3N_2 =$
 $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot \dot{C} : C(NO_2) \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von δ -Nitro- γ -oxo- α . β . δ -triphenyl- α -butylen- α -carbonsäureamid (Bd. X, S. 789) mit Acetylchlorid (COHN, B. 24, 3872). Kann auch — neben einer Verbindung $C_{30}H_{23}O_6N_3$ (?) (s. o.) — bei Einw. von nitrosen Gasen auf eine Lösung von Benzaldiphenylmaleimidin in Benzol entstehen (C.). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 201–202°. — Zerfällt bei ca. 260° in Phenylisocyanat und Diphenylmaleinsäureimid.

5. 5-Oxo-3.4-diphenyl-2-[3-methyl-benzal]- Δ^3 -pyrrolin, 3.4-Diphenyl-2-[3-methyl-benzal]- Δ^3 -pyrrolon-(5), m-Xylyliden-diphenylmaleimidin $C_{24}H_{19}ON =$
 $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot \dot{C} : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von m-Xylyliden-diphenylmaleid (Bd. XVII, S. 400) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (GYSÄE, B. 26, 2482). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 224–225°.

16. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}ON$.

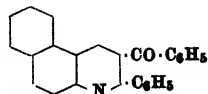
2-Methyl-4.5-diphenyl-3-cinnamoyl-pyrrol $C_{26}H_{21}ON =$
 $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$
 $C_6H_5 \cdot \dot{C} : NH \cdot \dot{C} : CH_3$. B. Beim Kochen von 2-Methyl-4.5-diphenyl-3-acetylpyrrol mit Benzaldehyd und wäßrig-alkoholischer Natronlauge (KNORR, LANGE, B. 35, 3006). — Krystalle (aus Methanol). F: 215°.

17. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}ON$.

5-Oxo-2.3.4.4-tetraphenyl-pyrrolidin, 2.3.4.4-Tetraphenyl-pyrrolidon-(5) $C_{38}H_{23}ON =$
 $(C_6H_5)_2C \equiv CH \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von 2.3.4.4-Tetraphenyl- Δ^3 -pyrrolon-(5) (S. 368) mit Natrium und Isoamylalkohol (KLINGEMANN, LAYCOCK, Soc. 59, 145; B. 24, 513). — Bräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 237°.

18. Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}ON$.

1. 2-Phenyl-3-benzoyl-5.6-benzo-chinolin („Phenyl-benzoylnaphthochinolin“) $C_{28}H_{17}ON$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Schmelzen von 2-Phenyl-3-benzoyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4) (BOESCHE, B. 42, 4084). — Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 185°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton, Eisessig und Essigester.



2. 5-Oxo-2.3.4.4-tetraphenyl- Δ^1 -pyrrolin, 2.3.4.4-Tetraphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) $C_{28}H_{21}ON = \begin{matrix} (C_6H_5)_2C & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ OC \cdot NH & \cdot & C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Neben α, α' -Dibenzoyl-stilben-monoimid beim Erhitzen von cis- α, α' -Dibenzoyl-stilben mit alkoh. Ammoniak auf 200° (KLINGEMANN, LAYCOCK, Soc. 59, 142; B. 24, 512). Beim Erhitzen von α, α' -Dibenzoyl-stilben-monoimid (Bd. VII, S. 844) auf 310° (K., L., Soc. 59, 144; B. 24, 512). Beim Erhitzen von $\alpha, \alpha, \beta, \gamma$ -Tetraphenyl- Δ^1 -crotonlacton (Bd. XVII, S. 402) mit alkoh. Ammoniak auf 200° (K., L., Soc. 59, 144; B. 24, 513). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 206—207°. — Liefert beim Kochen mit Natrium und Isoamylalkohol 2.3.4.4-Tetraphenyl-pyrrolidon-(5).

1-Methyl-2.3.4.4-tetraphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) $C_{29}H_{23}ON = \begin{matrix} (C_6H_5)_2C & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ OC \cdot N(CH_3) & \cdot & C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. B. Beim Erhitzen von cis- α, α' -Dibenzoyl-stilben mit Methylamin in alkoh. Lösung auf 200° (KLINGEMANN, LAYCOCK, Soc. 59, 146; B. 24, 513). Aus α, α, β -Triphenyl- β -benzoyl-propionsäure-methylamid (Bd. X, S. 791) durch Destillation unter vermindertem Druck (K., L., Soc. 59, 148; B. 24, 514) oder durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (K., B. 24, 517). — Gelbliche Krystalle (aus Essigester), Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (K.; BUSZ, B. 24, 518; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 541). Über Dimorphismus vgl. K., L., Soc. 59, 149; K., B. 24, 518. — Präparate aus verschiedenen Versuchen schmolzen bei 158° und 161° (K., L.; K.). Leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff (K., L.).

B. Dioxo-Verbindungen.

1. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

1. Oxalsäureimid, Oxalimid $C_2HO_2N = OC \begin{matrix} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{matrix} CO$.

N-Pikryl-oxalimid, 2.4.6-Trinitro-oxanil $C_8H_5O_8N_4 = OC \begin{matrix} \diagup \\ N[C_6H_3(NO_2)_3] \\ \diagdown \end{matrix} CO$. Eine Verbindung $C_8H_5O_8N_4$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Pikryloxamid, Bd. XII, S. 767.

N-Phenyl-dithiooxamid, Dithiooxanil $C_8H_5NS_2 = SC \begin{matrix} \diagup \\ N(C_6H_5) \\ \diagdown \end{matrix} CS$. Eine Verbindung $C_8H_5NS_2$, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Anilin, Bd. XII, S. 132.

2. Malonsäureimid, Malonimid $C_3H_3O_2N = OC \begin{matrix} \diagup \\ NH \\ \diagdown \end{matrix} CH_2 \begin{matrix} \diagup \\ CO \end{matrix}$.

N- α -Naphthyl-malonimid $C_{13}H_9O_2N = OC \begin{matrix} \diagup \\ N(C_{10}H_7) \\ \diagdown \end{matrix} CH_2 \begin{matrix} \diagup \\ CO \end{matrix}$. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (R. MEYER, A. 347, 24). — B. Bei 2—3-stündigem Kochen von 5 g α -Naphthylamin mit 25 g Malonsäurediäthylester (M.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser und Äther. Löslich in kalter verdünnter Natronlauge; kann aus der Lösung durch Säuren ausgefällt werden.

N-Anilino-malonimid, N-Phenyl-N'-malonyl-hydrazin, β, β -Malonyl-[phenylhydrazin] $C_9H_9O_2N_2 = OC \begin{matrix} \diagup \\ N(NH \cdot C_6H_5) \\ \diagdown \end{matrix} CH_2 \begin{matrix} \diagup \\ CO \end{matrix}$. B. Man erhitzt das Phenylhydrazinalz des Malonsäure-mono-phenylhydrazids (Bd. XV, S. 271) 15 Min. auf 200° (E. FISCHER, PASSMORE, B. 22, 2735). — Nadeln (aus Wasser). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol.

3. Dioxo-Verbindungen $C_4H_5O_2N$.

1. **2.4-Dioxo-pyrrolidin** bzw. **4-Oxy-2-oxo- Δ^3 -pyrrolin** $C_4H_5O_2N =$
 $\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH}_2(\alpha) \\ | \\ (\gamma)\text{H}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} \text{=CH}(\alpha) \\ | \\ (\gamma)\text{H}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$. Bezeichnung als **Tetramsäure**: ANSCHÜTZ, BÖCKER, A. 368, 55. Stellungsbezeichnung von „Tetramsäure“-Namen s. in den obenstehenden Formeln.

2. **2.5-Dioxo-pyrrolidin, Bernsteinsäureimid, Succinimid** $C_4H_5O_2N =$
 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure im Ammoniak-Strom auf 180° (FEHLING, A. 49, 198) bzw. 200° (FRANCHIMONT, FRIEDMANN, E. 26, 79). Durch trockne Destillation des Diammoniumsalzes der Bernsteinsäure (FE., A. 49, 198; BUNGE, A. Spl. 7, 118; MENSCHUTKIN, A. 162, 166). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Bernsteinsäurediäthylester und Benzamid-natrium auf 110–115° und Zerlegen des Reaktionsprodukts mit Essigsäure (TITHERLEY, Soc. 85, 1682). Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von Succinimidsäuremethylester und Natriummethylat in Benzol auf dem Wasserbad (DE MOUILLPIED, RULE, Soc. 91, 178). Succinimid entsteht beim Erhitzen von Succinamid auf 200° (FE., A. 49, 197). Durch trockne Destillation von Succinursäure (DUNLAP, Am. 18, 336). Aus Bernsteinsäureanhydrid bei der Einw. von Ammoniak in der Hitze (D'ARCET, A. 16, 215; A. ch. [2] 58, 294) oder bei der trocknen Destillation mit Harnstoff (DU.).

Tafeln (aus Alkohol) mit 1 H_2O (LAURENT, GERHARDT, J. pr. [1] 47, 71). Krystallisiert aus Aceton wasserfrei rhombisch-bipyramidal (GROTH, A. Spl. 7, 118; K. 1, 189; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 270). F: 125–126° (ERLENMEYER, Z. 1869, 175; BUNGE, K. 1, 188), 126–127° (WALDEN, Ph. Ch. 8, 484). Kp: 287–288° (geringe Zersetzung) (MENSCHUTKIN, A. 162, 166). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 439,3 kcal/Mol (BERTHELOT, FOGH, Bl. [3] 4, 229), bei konstantem Druck 438,1 kcal/Mol (STOHMANN, J. pr. [2] 55, 265). Sehr schwer löslich in Äther (BU., K. 1, 188). Löslichkeit in Wasser zwischen 0° (1,58 Mol in 100 Mol Lösung) und 69,3° (27,1 Mol) und in Alkohol zwischen 0° (0,88 Mol in 100 Mol Lösung) und 58,6° (11,5 Mol): SPEYERS, Am. J. Sci. [4] 14, 295. Dichte gesättigter Lösungen in Wasser und Alkohol: Sp. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: WA., Ph. Ch. 8, 484; LEY, SCHAEFER, Ph. Ch. 42, 697; in wäbr. Sublimat-Lösungen: LEY, Sch. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 3×10^{-11} (berechnet aus dem Einfluß auf die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat) (WOOD, Soc. 89, 1837).

Succinimid liefert bei der elektrolytischen Reduktion in 50%iger Schwefelsäure an einer Blei-Kathode γ -Amino-buttersäure bzw. Pyrrolidon und eine sehr geringe Menge Pyrrolidin (TAFEL, STERN, B. 33, 2225; T., NAUMANN, Ph. Ch. 50, 728; EMMERT, Ph. Ch. 54, 433; vgl. SPÄTH, BREUSCH, M. 50, 356). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol (LADENBURG, B. 20, 2215) bzw. siedendem Ämylalkohol (SCHLINCK, B. 32, 952) eine geringe Menge Pyrrolidin. Bei der Destillation über Zinkstaub entsteht Pyrrol (BELL, B. 13, 878; BERNTHSEN, B. 13, 1049), ebenfalls beim Hydrieren von Succinimid in Gegenwart von erhitztem Platinschwamm (BELL). Succinimid liefert in essigsaurer Lösung beim Behandeln mit Chlorkalk (BENDER, B. 19, 2273) oder Kaliumhypochlorit (TSCHERNIAC, B. 34, 4213) N-Chlor-succinimid. Beim Einleiten von Chlor in trocknes Succinimid bei 160° entstehen Chlormaleinsäure-imid und Dichlormaleinsäure-imid (CIAMCIAN, SILBER, B. 16, 2394; 17, 553); analog verläuft die Reaktion mit Brom (C., SI., B. 17, 556; vgl. KISIELINSKY, J. 1877, 706). Succinimid gibt beim Behandeln mit N-Brom-acetamid (SELWANOW, B. 26, 425), mit unterbromiger Säure (SE.) oder mit Brom und Natronlauge unter Kühlung (SE.; LENG-FELD, STIEGLITZ, Am. 15, 215) N-Brom-succinimid. Beim Erwärmen von Succinimid mit Kaliumhypobromit und Kalilauge auf 50–60° erhält man β -Amino-propionsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, R. 10, 4; L., ST., Am. 15, 508; HOLM, Ar. 242, 597). Succinimid-silber gibt bei der Umsetzung mit Jod in Aceton N-Jod-succinimid (BUNGE, A. Spl. 7, 119). Verhalten von Succinimid beim Überleiten von Ammoniak bei Temperaturen zwischen –10° und dem Schmelzpunkt: Lwow, RUBZOW, K. 17, 277. Succinimid liefert beim Erhitzen mit gasförmigem Ammoniak im Rohr auf 100–200° (Lw., R.) oder mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (MENSCHUTKIN, A. 162, 181) Succinamid. Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol salzsaurem Hydroxylamin und $\frac{1}{2}$ Mol Soda in verd. Alkohol auf 60–70° die Verbindung $(\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}) \cdot \text{NH}$ (Bd. II, S. 617) (GARNY, B. 24, 3434). Kinetik der Spaltung von Succinimid durch 0,005 n-Natronlauge bei 25°: MIOLATI, R. A. L. [5] 3 I, 517. Über die Einw. von Alkalilauge vgl. a. LAURENT, GERHARDT, J. pr. [1] 47, 71; LANDSBERG, A. 215, 202; H. MEYER, M. 21, 942; PANNAIN, G. 35 II, 99. Beim Kochen von Succinimid mit Kalkmilch

(MEN., A. 162, 175), beim schwachen Erwärmen mit der äquivalenten Menge Barytwasser (TEUCHERT, A. 184, 140) oder beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser (FÄHLING, A. 49, 199; TEU., A. 184, 157) entstehen die entsprechenden Salze der Succinamidsäure; bei stärkerem Erwärmen mit Barytwasser entsteht bernsteinsaures Barium (TEU., A. 184, 139). Succinimid liefert beim Behandeln mit 4 Mol Phosphorpentachlorid in Chloroform 2.2.3.4.5-Pentachlorpyrrolin und eine geringe Menge „Dichlor-maleinimiddichlorid“ (ANSCHÜTZ, SCHROFFER, A. 295, 86; vgl. a. BRENTHESEN, B. 18, 1048). Succinimid-silber gibt bei mehrwöchiger Einw. von 1 Mol Äthyljodid in Chloroform bei Zimmertemperatur unter völligem Ausschuß von Feuchtigkeit 2-Äthoxy- Δ^1 -pyrrolon-(5) neben einer sehr geringen Menge von N-Äthyl-succinimid; analog verläuft die Reaktion mit Propyljodid (COMSTOCK, WHEELER, Am. 13, 522; vgl. a. Co., B. 23, 2275); bei Anwesenheit geringer Mengen Feuchtigkeit erhält man Succinimid (MEN., A. 162, 170; LANDSBERG, A. 215, 211). Bei mehrstündigem Erhitzen von Succinimid-silber mit Methyljodid auf 100° unter Ausschuß von Feuchtigkeit entsteht ausschließlich N-Methyl-succinimid; bei entsprechender Umsetzung mit Äthyljodid bei 100° entsteht N-Äthyl-succinimid neben geringen Mengen 2-Äthoxy- Δ^1 -pyrrolon-(5), bei 150–155° erhält man ausschließlich N-Äthyl-succinimid (WH., Am. 23, 148). Succinimid gibt beim Erhitzen mit Methanol auf 150–200° Succinamidsäuremethylester (HOO., VAN D., C. 1899 I, 251; R. 18, 360). Liefert beim Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150–160° N,N'-Methylen-disuccinimid (BRESLAUER, PIOTET, B. 40, 3784). Beim Erhitzen mit 3-Dimethylamino-phenol und Borsäure auf 150–175° entsteht das Amid der β -[4-Dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-propionsäure (WEINSCHENK, C. 1903 II, 1433).

$C_8H_8O_2N + H_2O$. Krystallinisch. Zersetzt sich ziemlich leicht (TANATAR, Zh. 40, 378; C. 1908 II, 583). — $NaC_8H_8O_2N$. Nadeln. Außerordentlich hygroskopisch (LANDSBERG, A. 215, 203; BLACHER, B. 28, 2353). — $KC_8H_8O_2N$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (LAN., A. 215, 201). — $KC_8H_8O_2N + 0.5H_2O$. Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (LAN.). — $4C_8H_8O_2N + KI + 3I$. B. Aus Succinimid und Jod-Kaliumjodid in warmer Essigsäure (PIUTTI, G. 25 II, 523; Höchster Farb., D. R. P. 74017; *Frdl.* 3, 876). Dunkelrote Tafeln und Prismen (aus Alkohol oder Eisessig). Monoklin-prismatisch (SCACCHI, G. 25 II, 524; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 271). F: 145° (P.; H. F.).

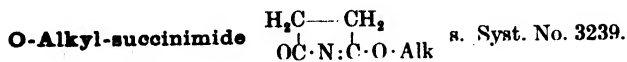
$Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 6H_2O$ (LEY, B. 38, 2200; LEY, WERNER, B. 39, 2178; TSOHUGAJEW, B. 38, 2905). Färbt sich bei 120° grün und schmilzt bei 160–165°; zersetzt sich bei höherem Erhitzen (LEY). Löslich in Wasser mit blaugrüner Farbe (LEY); zersetzt sich langsam in wäbr. Lösung (LEY; LEY, W.; TSOCH.). Kryoskopisches Verhalten in Wasser und elektrische Leitfähigkeit in wäbr. Lösung: LEY. — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + NH_3 + 3H_2O$. Blauviolette Prismen (aus verd. Ammoniak) (TSCH., B. 37, 1480; 38, 2902). Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 130°. Geht bei Einw. von alkoh. Ammoniak in das nachstehende Salz über. — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2NH_3$. Kupferrote Nadeln (TSCH., B. 37, 1479; 38, 2901). Bräunt sich bei 180°, schmilzt bei 193° (Zers.). Löslich in Wasser mit dunkelblauer Farbe; die Lösung zersetzt sich bald. Kryoskopisches Verhalten in Wasser und elektrische Leitfähigkeit der wäbr. Lösung: TSOCH. Geht beim Aufbewahren an der Luft oder beim Eindunsten der wäbr. Lösung über Schwefelsäure in das vorangehende Salz über. — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + CH_3 \cdot NH_2 + 3H_2O$. Blauviolette Krystalle (aus methylaminhaltigem Wasser) (TSCH., B. 37, 1481; 38, 2904). F: 118°. — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2CH_3 \cdot NH_2$. Kupferrote Nadeln. Schmilzt im geschlossenen Röhrchen bei 168° (Zers.) (TSCH., B. 38, 2904). Löslich in Wasser mit dunkelblauer Farbe. Kryoskopisches Verhalten in Wasser und elektrische Leitfähigkeit einer wäbr. Lösung: TSOCH. Ist an feuchter Luft unbeständig. Beim Eindunsten der wäbr. Lösung über Schwefelsäure entsteht das vorangehende Salz. — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2(CH_3)_2NH + 2H_2O$. Dunkelbraunrote Prismen (aus Alkohol in Gegenwart von Dimethylamin). F: 133° (TSCH., B. 38, 2908). Löslich in Wasser mit blaugrüner Farbe; die wäbr. Lösung zersetzt sich bei starkem Verdünnen. Kryoskopisches Verhalten in Wasser und elektrische Leitfähigkeit einer wäbr. Lösung: TSOCH. — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2C_2H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O$. Kupferrote Krystalle. F: 156° (TSCH., B. 38, 2904). Kryoskopisches Verhalten in Wasser und elektrische Leitfähigkeit einer wäbr. Lösung: TSOCH. — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. F: 167° (TSCH., B. 38, 2913). Kryoskopisches Verhalten in Wasser und elektrische Leitfähigkeit einer wäbr. Lösung: TSOCH. — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. F: 166° (TSCH., B. 38, 2913). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2C_2H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2$ (TSCH., B. 38, 2913). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. F: 171° (TSCH., B. 38, 2913). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. F: 161° (TSCH., B. 38, 2913). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. F: 171° (TSCH., B. 38, 2913). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2CH_3 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. F: 161° (TSCH., B. 38, 2913). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2CH_3 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Kupferrote Nadeln (TSCH., B. 37, 1480; 38, 2913). F: 172°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Verbindung mit α -Camphylamin $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2C_{10}H_{17}N$ (TSCH., B. 38, 2913). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$. Rote Nadeln (TSCH., B. 37, 1480; 38, 2913). F: 181°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. — Verbindungen mit Pyridin. $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + C_5H_5N + H_2O$. Blauviolette Nadeln und Prismen (TSCH., B. 38, 2910). — $Cu(C_8H_8O_2N)_2 + 2C_2H_5N$.

Braunrotes Krystallpulver. F: 175° (Zers.) (Tsch., B. 38, 2909). Sehr leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe; beim Verdunsten der konzentrierten wäßrigen Lösung über Schwefelsäure erhält man das vorangehende Salz. Kryoskopisches Verhalten in Wasser und elektrische Leitfähigkeit der wäßr. Lösung: Tsch. — Salze vom Typus $\text{Me}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_4 + n\text{H}_2\text{O}$ (Me = Alkalimetall): Tsch., B. 40, 1974; Ж. 41, 170. — $\text{Li}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_4 + \text{H}_2\text{O}$. Dunkelblaue Nadeln (Tsch.). Das Krystallwasser entweicht nicht im Trockenschrank bei 100°. — $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_4 + 5\text{H}_2\text{O}$. Blaue Nadeln (Tsch.). — $\text{K}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. Violettstichigrote Nadeln (Tsch.). Löslich in Wasser mit blauer Farbe; die Lösung zersetzt sich bald. — $\text{Rb}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Rotviolette Prismen (Tsch.). — $\text{Cs}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Violettrote Prismen (Tsch.). — Über basische Kupfersalze vgl. LANDSBERG, A. 215, 210; Tsch., B. 38, 2905.

$\text{AgC}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$. Nadeln. Explodiert bei schnellem Erhitzen (LAURENT, GERHARDT, *Comptes rendus des travaux de chimie* 1849, 110; J. pr. [1] 47, 72; TEUCHERT, A. 134, 152; MENSCHUTKIN, A. 162, 168). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, sehr leicht in Ammoniak (LAU., G.; TEU.; LANDSBERG, A. 215, 209). — $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} + 0,5\text{H}_2\text{O}$. Prismen. Verpufft nicht beim Erhitzen (TEU.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Ammoniak (TEU.; LAN.). Die bei 25° gesättigte wäßrige Lösung enthält 1 Mol Silber-succinimid in 30,2 Liter (LEY, SCHÄFER, B. 39, 1260). Die wäßr. Lösung ist schwach alkalisch gegen Lackmus (LEY, SCH.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung: LEY, SCH. Potential einer Silber-elektrode in einer wäßr. Lösung von Succinimid-silber: LEY, SCH. — $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} + \text{NH}_3$. Prismen (LAU., G.; LAN.). — $\text{AgC}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 160° und schmilzt unter Zersetzung bei 190° (Tschugajew, B. 40, 175; Ж. 39, 1319). — $\text{Ba}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2,5\text{H}_2\text{O}$. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (LAN., A. 215, 205). — $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2$. Prismen (DESSAIGNES, A. 82, 234). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (M., A. 182, 171; LAN., A. 215, 209). Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch (LEY, KISSEL, B. 32, 1360). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: LEY, KI.; in verd. Salzsäure: LEY, KI.; LEY, SCH., B. 35, 1314; Ph. Ch. 42, 698; in flüssigem Ammoniak bei -33°: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* 27, 196. — $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + \text{HgCl}_2$. Blättchen (M., A. 182, 172; LEY, SCH., Ph. Ch. 42, 696). Leicht löslich in Wasser (M.). Leitfähigkeit einer wäßr. Lösung: LEY, SCH. — $\text{Hg}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + \text{Hg}(\text{CN})_2$. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., A. 182, 93). — $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Lachsfarbene Krystalle. Löslich in Alkohol mit violetter Farbe; wird von Wasser hydrolytisch gespalten (LEY, W., B. 39, 2179). — $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$. Hellblaue Krystalle. F: 110—111° (LEY, W., B. 39, 2179). Sehr schwer löslich in Alkohol (Tsch., B. 39, 3193); schwer löslich in Wasser bei 30°; wird bei höherer Temperatur durch Wasser hydrolytisch gespalten (LEY, W.). — Verbindungen aus Succinimid-nickel und Aminen: Tsch., B. 39, 3192. — $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$. Gelbe Nadeln (Tsch.). Die Lösungen in Alkohol und Wasser sind bläulich-grün; die wäßr. Lösungen zersetzen sich bald. Elektrische Leitfähigkeit einer wäßr. Lösung: Tsch. — $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Gelbe Nadeln (Tsch.). — $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Gelbe Nadeln (Tsch.). — $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{CH}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$. Gelbe Nadeln (Tsch.). — Verbindungen mit α -Camphylamin: $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{NH}_2$. Gelb (Tsch.). — $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{C}_{10}\text{H}_{17} \cdot \text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Lila Nadeln (Tsch.). — $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 3\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{Ni en}_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Rotviolette Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 200° (Tsch.). Leicht löslich in Wasser mit rot-violetter Farbe, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Kryoskopisches Verhalten in Wasser und elektrische Leitfähigkeit wäßr. Lösungen: Tsch. — $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 3\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{Ni tn}_2](\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Wurde nicht ganz rein erhalten. Violette Blättchen (Tsch.). Sehr zerflüßlich.

Verbindung mit Phenol $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}$. Monokline (?) Krystalle (aus sehr verdünntem, wäßrigem Phenol). F: 58—64° (VAN BREUKELEVEEN, R. 19, 33). Sehr leicht löslich in Wasser und Aceton, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Zerfällt an der Luft oder in trockenem Äther. — Verbindung mit 4-Brom-phenol $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_3\text{OBr}$. Krystalle. F: 74—78° (v. BR.). — Verbindung mit p-Kresol $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N} + \text{C}_7\text{H}_7\text{O}$. Krystalle. F: 60—70° (v. BR.). — Verbindungen von Succinimid-Salzen mit Aminen s. o. bei den entsprechenden Salzen.

Verbindung $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_3 = (\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3\text{N}_3$ (?), „Trisuccinamid“. B. Aus 1 Mol Succinylchlorid und 2 Mol Succinimid-silber in Äther (GERHARDT, CHIOZZA, A. ch. [3] 46, 162; J. 1856, 507). — Krystalle (aus Äther). F: 83°. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt unter Abscheidung von Succinimid.



5-Oxo-2-phenylimino-pyrrolidin, Monoanil des Succinimids $C_{10}H_{10}ON_2 =$
 H_2C-CH_2
 $OC-NH \cdot C:N \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus O-Äthyl-succinimid und Anilin
 (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 524; WH., *Am.* 23, 149). — Tafeln (aus Alkohol). F: 216°
 (C., WH.; WH.). — $C_{10}H_{10}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen. F: 170° (Zers.); färbt sich
 bald oberflächlich grün (C., WH.).

2,5-Diimino-pyrrolidin, Diimid des Succinimids, Succinimidin $C_4H_6N_4 =$
 H_2C-CH_2
 $HN \cdot C:NH \cdot C:NH$ bzw. desmotrope Formen. B. Das salzsaure Salz entsteht beim Auf-
 lösen von salzsaurem Bernsteinsäurediamidin (Bd. II, S. 616) in Wasser (PINNER, *B.* 16,
 362; A. PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 137). — Bei wochen-
 langer Einw. von Acetessigsäureäthylester auf salzsaures Succinimidin in Soda-Lösung ent-
 steht die Verbindung $C_6H_{11}O_2N_4$ [Krystalle (aus Wasser)] (P., *B.* 16, 2848). — $AgC_4H_6N_4$.
 Weißes Pulver. Sehr leicht löslich in Salpetersäure, löslich in Wasser, schwer löslich in verd.
 Ammoniak (P., *B.* 16, 1658). — $C_4H_6N_4 + HCl$. Blättchen (aus Wasser). Monoklin prismatisch
 (A. PINNER, Die Imidoäther; vgl. a. Groth, *Ch. Kr.* 3, 273). Zersetzt sich beim Erhitzen;
 sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (P., *B.* 16, 363). Bei der Umsetzung
 mit Platinchlorwasserstoffsäure in Wasser entsteht Bernsteinsäure (P., *B.* 16, 1658). —
 $C_4H_6N_4 + HNO_3 + 0,5H_2O$. Gelbe Blättchen (LOSSEN, *A.* 265, 169).

2,5-Bis-methylimino-pyrrolidin, Bis-methylimid des Succinimids, Dimethyl-
 H_2C-CH_2
 succinimidin $C_6H_{11}N_4 = CH_3 \cdot N \cdot C:NH \cdot C:N \cdot CH_3$. B. Das Hydrochlorid entsteht bei
 zweiwöchiger Einw. von Methylamin auf salzsauren Bernsteinsäure-bis-iminoäthyläther
 (Bd. II, S. 615) (PINNER, *B.* 16, 1658; vgl. a. P., *B.* 23, 2933). — $C_6H_{11}N_4 + HCl$. Prismen
 (aus Wasser). F: 247–248° (Zers.); leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (P., *B.*
 16, 1658). Bei der Einw. von Platinchlorwasserstoffsäure in Wasser entsteht Methylamin
 (P., *B.* 16, 1659).

Tetraalkylsuccinimidine $\begin{matrix} HC-CH \\ | \quad | \\ R_2N \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot NR_2 \end{matrix}$ s. Syst. No. 3405.

5-Oxo-2-oximino-pyrrolidin, Succinimid-monoxim $C_4H_6O_2N_2 =$
 H_2C-CH_2
 $OC-NH \cdot C:N \cdot OH$
 B. Bei 8-stündigem Erwärmen von 1 Mol Bernsteinsäureamidnitril oder Bernsteinsäuredinitril
 mit 1 Mol salzsaurem Hydroxylamin und $\frac{1}{2}$ Mol Soda in verd. Alkohol auf 60–70° unter Druck
 und Eindampfen der Reaktions-Lösung zur Trockne (GARNY, *B.* 24, 3427, 3429). Durch Einw.
 von 1 Mol Natriumnitrit auf 1 Mol Succinimid-dioxim in Salzsäure (G.). — Krystalle (aus
 Alkohol). F: 197° (Zers.). Löslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in
 Chloroform, Ligroin, Äther und Benzol; löslich in Natronlauge mit blaugrüner Farbe. —
 Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure Succinimid. — Gibt mit Ferrichlorid eine rot-
 braune Färbung, beim Kochen mit Fehlingscher Lösung einen rotbraunen Niederschlag. —
 Hydrochlorid. Nadeln. F: 98°. — Pikrat. F: 212°.

5-Oxo-2-benzoyloximino-pyrrolidin, Succinimid-monoximbenzoesat $C_{11}H_{10}O_2N_2 =$
 H_2C-CH_2
 $OC-NH \cdot C:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Succinimid-monoxim und Benzoylchlorid in Natron-
 lauge (GARNY, *B.* 24, 3431). — Krystallpulver (aus Chloroform). F: 184°. Löslich in Alkohol
 und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser; löslich in Salzsäure,
 unlöslich in Kalilauge.

2,5-Dioximino-pyrrolidin, Succinimid-dioxim $C_4H_6O_2N_2 =$
 H_2C-CH_2
 $HO \cdot N \cdot C:NH \cdot C:N \cdot OH$. B. Durch mehrtägiges Erwärmen von 1 Mol Bernsteinsäure-
 dinitril mit 2 Mol Hydroxylaminhydrochlorid und 1 Mol Soda in wäbr. Alkohol auf 60–70°
 (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2964). — Krystalle mit $2H_2O$ (S.). Schmilzt wasserhaltig bei 207°
 nach dem Trocknen bei 198° (GARNY, *B.* 24, 3430). Löslich in heißem Wasser, unlöslich
 in Chloroform, Ligroin, Alkohol, Äther und Benzol; löslich in Natronlauge mit blauer Farbe,
 die bald in Grün übergeht (S.). — Liefert beim Behandeln mit 1 Mol Natriumnitrit in Salz-
 säure Succinimid-monoxim (G.). — Gibt mit Ferrichlorid eine dunkelvioletten Färbung (S.).
 — $Ag_2C_4H_6O_2N_2$. Blättchen. Verpufft beim Erhitzen (S.).

2.5-Bis-acetyloximino-pyrrolidin, Succinimid-bis-oximacetat $C_8H_{11}O_4N_3 = H_2C-CH_2$. *B.* Aus Succinimid-dioxim und Essigsäureanhydrid $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N : \dot{C} \cdot NH : \dot{C} : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Succinimid-dioxim und Essigsäureanhydrid (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2966). — Krystallpulver (aus Chloroform + Ligroin). F: 170—171°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Wasser, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin.

2.5-Bis-benzoyloximino-pyrrolidin, Succinimid-bis-oximbenzoat $C_{18}H_{15}O_4N_3 = H_2C-CH_2$. *B.* Aus Succinimid-dioxim und Benzoylchlorid $C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N : \dot{C} \cdot NH : \dot{C} : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ in Natronlauge (SEMBRITZKI, *B.* 22, 2965). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 187° bis 189° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol und in Benzol, unlöslich in kaltem Alkohol, Äther, Ligroin, Chloroform und Wasser.

N-Methyl-succinimid $C_5H_7O_2N = C_4H_4O_2N \cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation von saurem bernsteinsäurem Methylamin (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 92). Beim Erhitzen von N-Methyl-succinamidsäure (BREDT, BOEDDINGHAUS, *A.* 251, 320; vgl. *A.* 252, 350). Aus Succinimid beim Erhitzen der Silberverbindung mit Methyljodid auf 100° (WHEELER, *Am.* 23, 148) oder beim Behandeln der Natriumverbindung mit Methyljodid (MIOLATI, LONGO, *R. A. L.* [5] 3 I, 598). Bei Einw. von siedender Chromschwefelsäure auf Ekgoninsäure (Syst. No. 3366) oder Tropinsäure (Syst. No. 3274) (WILLSTÄTTER, *C.* 1903 I, 841). — Krystalle (aus Alkohol oder Aceton), Nadeln (aus Äther + Petroläther). Monoklin prismatisch (FOCK, *A.* 251, 321; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 3, 270). F: 66° (BR., BOE.), 66—66,5° (MI., L.), 66,5° (ME.), 66—67° (WI.), 68—70° (WH.). Kp: 234° (ME.), 234—235° (BR., BOE.). Löslich in Wasser und Alkohol (ME.), sehr schwer löslich in Petroläther (WI.). — Wird bei Einw. von konz. Kalilauge in Bernsteinsäure und Methylamin gespalten (BR., BOE.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: MI., L.

N-Äthyl-succinimid $C_6H_9O_2N = C_4H_4O_2N \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von saurem bernsteinsäurem Äthylamin (MENSCHUTKIN, *A.* 182, 90). Aus Succinimid beim Erhitzen der Silberverbindung mit Äthyljodid auf 150—155° (WHEELER, *Am.* 23, 149) oder beim Behandeln der Natriumverbindung mit Äthyljodid (MIOLATI, LONGO, *R. A. L.* [5] 3 I, 598; vgl. a. LANDSBERG, *A.* 215, 212). — Krystalle (aus Äther). F: 26° (ME.; WH.). Kp: 234° (ME.), 236° (MI., L.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (ME.). — Beim Überleiten über Zinkstaub bei 350° erhält man N-Äthyl-pyrrol (BELL, *B.* 13, 878). Gibt bei Einw. von Kalilauge Äthylamin und Bernsteinsäure (ME.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: MI., L. Liefert beim Erwärmen mit Barytwasser das Bariumsalz des Bernsteinsäure-mono-äthylamids (ME.).

N-[β-Brom-äthyl]-succinimid $C_6H_8O_2NBr = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erwärmen von Succinimid-natrium mit Äthylenbromid auf 150° (MENDELSSOHN-BARTHOLODY, *B.* 40, 4403). — Nadeln (aus Ligroin). F: 56—57°; zersetzt sich bei der Vakuumdestillation. Leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Petroläther und Ligroin. — Liefert bei Einw. von kalter verdünnter Natronlauge N-[β-Brom-äthyl]-succinamidsäure.

N-Propyl-succinimid $C_7H_{11}O_2N = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Destillation von saurem bernsteinsäurem Propylamin (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 524). Aus Succinimid-natrium und Propyljodid (MIOLATI, LONGO, *R. A. L.* [5] 3 I, 599). — F: 15—16°; Kp₂₇: 136—137°; Kp₇₄₃: 247—248° (C., WH.). Kp₇₆₀: 244—245° (M., L.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: M., L.

N-[γ-Brom-propyl]-succinimid $C_7H_{10}O_2NBr = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Aus Succinimid-natrium beim Erhitzen mit Trimethylenbromid auf 150° (MENDELSSOHN-BARTHOLODY, *B.* 40, 4405). — Blättchen (aus Petroläther). F: 52°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser.

N-Isopropyl-succinimid $C_7H_{11}O_2N = C_4H_4O_2N \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Isopropylamin im Rohr anfangs auf 100°, dann auf 200° (TAFEL, STERN, *B.* 33, 2233). Bei der Einw. von Isopropylamin auf Bernsteinsäureanhydrid (MIOLATI, LONGO, *R. A. L.* [5] 4 I, 353). — Krystalle (aus Chloroform oder Petroläther). F: 60° (T., ST.), 61° (M., L.). Kp₇₄₃: 225° (T., ST.); Kp₇₅₈: 230° (M., L.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester, ziemlich schwer in Petroläther (T., ST.). Ist leicht flüchtig mit Wasserdampf (T., ST.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Bleielektroden N-Isopropyl-α-pyrrolidon (T., ST.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: M., L.

N-sek.-Butyl-succinimid $C_8H_{13}O_2N = C_4H_7O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von sek. Butylamin auf Bernsteinsäureanhydrid (MIOLATI, LONGO, *R. A. L.* [5] 4 I, 354). — Kp_{760} : 339–340°. Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: M., L.

N-Isobutyl-succinimid $C_8H_{13}O_2N = C_4H_7O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Bernsteinsäureanhydrid und Isobutylamin (MIOLATI, LONGO, *R. A. L.* [5] 4 I, 355). — F : 28°. Kp_{760} : 247–248°. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: M., L.

N-Isoamyl-succinimid $C_9H_{15}O_2N = C_4H_7O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Bernsteinsäureanhydrid und Isoamylamin (MIOLATI, LONGO, *R. A. L.* [5] 4 I, 355). — Kp : 261° bis 262°. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: M., L.

N-Allyl-succinimid $C_7H_9O_2N = C_4H_7O_2N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von Allylsenföhl mit Bernsteinsäure (MOINE, *J.* 1886, 558) oder Bernsteinsäureanhydrid (KAY, *B.* 26, 285f). Bei der Destillation von saurem bernsteinsäurem Allylamin (MIOLATI, LONGO, *R. A. L.* [5] 8 I, 600). — Kp_{760} : 249–250° (MI., L.); Kp_{760} : 244–245° (MOI.); Kp_{14} : 130–131° (K.). D_4^{20} : 1,1432; D_4^{25} : 1,1112; D_4^{30} : 1,0677 (MOI.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther: MOI. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: MI., L.

N-Phenyl-succinimid, Succinil $C_{10}H_9O_2N = C_6H_5O_2N \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Anilin (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 27; MENSCHUTKIN, *A.* 162, 166; TINGLE, CRAM, *Am. Soc.* 37, 596; vgl. DUNLAP, CUMMER, *Am. Soc.* 25, 619). Aus 1 Mol Bernsteinsäure und 2 Mol Phenylisocyanat beim Erhitzen auf 200° (HALLER, *C. r.* 114, 1326). Durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Phenylsenföhl (BÉNECH, *C. r.* 130, 922). Aus Bernsteinsäuremonomethylester beim Erhitzen mit Phenylisocyanat im Rohr auf 150° (H.). Beim Kochen von Anilin mit Bernsteinsäurediäthylester (R. MEYER, *A.* 247, 29). Beim Kochen von Anilin mit Bernsteinsäureanhydrid in Wasser (KOLLER, *B.* 37, 1598). Aus Succinilensäure bei starkem Erhitzen (L., G.; AUWERS, *A.* 309, 327), beim Behandeln mit Acetylchlorid (AU.) oder mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (ANSCHÜTZ, *B.* 21, 957). Aus Succinilid bei der trocknen Destillation (MEN., *A.* 162, 188) sowie beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (v. PECHMANN, SCHMITZ, *B.* 31, 337).

Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F : 155° (LAURENT, GERHARDT, *A.* 68, 28; KOLLER, *B.* 37, 1598; BÉNECH, *C. r.* 130, 922), 156° (MENSCHUTKIN, *A.* 162, 167). Destilliert unzerlegt; der Siedepunkt liegt bei ca. 400° (MEN., *A.* 162, 167). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in siedendem Alkohol (MEN., *A.* 162, 167); löslich in Äther (BE.). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1168,5 kcal/Mol (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 265). — Liefert bei der Destillation durch ein schwach glühendes Rohr N-N'-Diphenyl-harnstoff (PICTET, CRÉPEUX, *B.* 28, 1906). Bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung an Bleielektroden bei 50° entsteht N-Phenyl- α -pyrrolidon (BAILLIE, TAFEL, *B.* 32, 74). Succinil liefert bei Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte N-[2-Nitro-phenyl]-succinimid und N-[4-Nitro-phenyl]-succinimid (TAYLOR, *B.* 8, 1225; HÜBNER, *A.* 209, 374; vgl. TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* 30, 1589). Succinil liefert beim Erhitzen mit 3 Mol Phosphorpentachlorid unter Zusatz von etwas Phosphoroxchlorid am Rückflußkühler Dichlormaleinsäure-anil (KAUDER, *J. pr.* [2] 31, 17), beim Erhitzen mit 4 Mol Phosphorpentachlorid auf 130° 1-Phenyl-3.4.5.5-tetrachlor-4^h-pyrrolon-(2) und daneben 1-Phenyl-2.3.4.5-tetrachlor-pyrrol (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* 263, 158; 265, 29). Beim Behandeln mit 3 Mol Phosphorpentachlorid und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit Methanol erhält man eine Verbindung $C_{11}H_9O_2NCl_2$ (Kristalle, F : 91°) (A., BE., *A.* 263, 162). Bei Einw. von Phosphorpentasulfid entsteht in geringer Menge Monothiosuccinil (REISSERT, MORÉ, *B.* 39, 3303). Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak entsteht succinil-saures Ammonium (L., GE., *A.* 68, 28). Auch beim Kochen mit Kalkwasser, Barytwasser oder Bleihydroxyd und Wasser erhält man die entsprechenden Metallsalze der Succinilensäure (MEN., *A.* 162, 176). Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßr. Natronlauge bei 25°: MIOLATI, LONGO, *R. A. L.* [5] 8 I, 601; GILBODY, SPRANKLING, *Soc.* 81, 803; durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 25°: GI., SP., *Soc.* 81, 802.

N-[2-Nitro-phenyl]-succinimid $C_{10}H_7O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_2H_4 \cdot NO_2$. *B.* Neben N-[4-Nitro-phenyl]-succinimid aus Succinil bei Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte (TAYLOR, *B.* 8, 1225; HÜBNER, *A.* 209, 374). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit 2-Nitro-anilin (H.; R. MEYER, J. MAIER, *A.* 227, 46). Aus 2-Nitro-succinilensäure durch Wasserspaltung (AUWERS, *A.* 292, 191). — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F : 156° (T.; H.), 155,5–156° (AU.). Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Chloroform (H.), leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin (AU.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinn in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig (T.; H.) sowie beim Kochen mit Eisen und Eisessig in verd. Alkohol (R. MEY., J. MAI.) N-[2-Amino-phenyl]-succinimid. Beim Behandeln

mit Zinn und starker wäßriger Salzsäure erhält man Bernsteinsäure und o-Phenylendiamin (H.). Bei Einw. von warmer Soda-Lösung entsteht 2-Nitro-succinanilsäure (M., M., A. 327, 54).

N-[3-Nitro-phenyl]-succinimid $C_{10}H_8O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_4H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Verschmelzen von Bernsteinsäure mit 3-Nitro-anilin (R. MEYER, J. MAIER, A. 327, 47; TINGLE, BURKE, Am. Soc. 31, 1317). — Prismen (aus Wasser). F: 172° (T., B.), 175–176° (M., M.). Leicht löslich in Aceton (M., M.).

N-[4-Nitro-phenyl]-succinimid $C_{10}H_8O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_4H_4 \cdot NO_2$. B. Neben N-[2-Nitro-phenyl]-succinimid aus Succinanil bei Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte (TAYLOR, B. 8, 1225; HÜBNER, A. 209, 374; vgl. TINGLE, BLANCK, Am. Soc. 30, 1589, 1593). Aus 4-Nitro-succinanilsäure durch Wasserabspaltung (AUWERS, A. 292, 191). — Krystalle (aus Alkohol), rötlichgelbe Tafeln (aus Essigsäure). F: 203–204° (AU.), 208° (T.), 210° (R. MEYER, J. MAIER, A. 327, 49 Anm.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Chloroform (H.; AU.), schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin (AU.). — Liefert beim Behandeln mit Zinn und starker wäßriger Salzsäure Bernsteinsäure und p-Phenylendiamin (T.; H.), beim Erwärmen mit Eisen und Essigsäure in verd. Alkohol N-[4-Amino-phenyl]-succinimid (M., M.).

1-Phenyl-2-imino-5-phenylimino-pyrrolidin, Imid-anil des Succinanils, Diphenylsuccinimidin $C_{16}H_{15}N_3 = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ HN:C \cdot N(C_6H_5) \cdot C:N \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Erhitzen von Bernsteinsäuredinitril mit Anilin-hydrochlorid (BLOCHMANN, B. 20, 1856). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser. — Das Hydrochlorid liefert beim Kochen mit Wasser Succinanil. Beim Kochen des Hydrochlorids mit Alkohol entsteht Bernsteinsäure-anilid-iminoäthyläther. — $C_{16}H_{15}N_3 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_{16}H_{15}N_3 + HCl + 0,5 H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $2C_{16}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefoter, krystalliner Niederschlag.

N-o-Tolyl-succinimid $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Bernsteinsäure (MICHAEL, B. 10, 579; v. BECHI, B. 12, 25). — Nadeln (aus Wasser). F: 75° (MICH.; v. B., B. 12, 25, 321), 101–102° (MIOLATI, LONGO, R. A. L. [5] 4 I, 357). Kp₇₃₃: 338–340° (v. B., B. 12, 321); Kp₇₅₆: 339–340° (MIO., L.). Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, ziemlich leicht löslich in Äther (v. B., B. 12, 321). — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verdünnte Natronlauge bei 25°: MIO., L.

N-m-Tolyl-succinimid $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit m-Toluidin (MIOLATI, LONGO, R. A. L. [5] 4 I, 357). — Prismen (aus Methanol). F: 111–112°. Kp: 340–344°. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verdünnte Natronlauge bei 25°: M., L.

N-p-Tolyl-succinimid $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit p-Toluidin (TAYLOR, B. 8, 1225; HÜBNER, A. 209, 378; MICHAEL, B. 10, 579). Beim Kochen von Bernsteinsäureanhydrid mit p-Toluidin und Wasser (KOLLER, B. 37, 1599). — Nadeln (aus Wasser). F: 150° (T.; H.; K.), 151° (v. BECHI, B. 12, 321). Kp₇₃₃: 344–345° (v. B.); Kp₇₅₆: 212° (ANSCHÜTZ, GUENTHER, A. 295, 44). Schwer löslich in kaltem Wasser (T.; H.), leicht in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol (H.; v. B.). — Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in 95%iger Schwefelsäure an Bleielektroden N-p-Tolyl-α-pyrrolidin (TAFEL, STERN, B. 33, 2235). Bei Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte entsteht N-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-succinimid (H.; MIOLATI, LOTTI, G. 27 I, 298). Beim Erhitzen mit 4 Mol Phosphorpentachlorid auf 80–120° erhält man 1-p-Tolyl-3.4.5.6-tetrachlor-Δ²-pyrrolon-(2) neben einer Verbindung $C_{11}H_{10}O_2NCl_4P$ (Krystalle, F: 237°) (A., G.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: MIOLATI, LONGO, R. A. L. [5] 3 I, 602.

N-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-succinimid $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. B. Aus N-p-Tolyl-succinimid bei Einw. von rauchender Salpetersäure in der Kälte (HÜBNER, A. 209, 378; MIOLATI, LOTTI, G. 27 I, 298). — Orangegebe Blättchen oder gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137° (M., L.), 140° (H.).

N-Benzyl-succinimid $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Bei der Destillation von saurem oder neutralem bernsteinsaurem Benzylamin (WERNER, Soc. 55, 629). Bei Einw. von Benzylchlorid auf Succinimid in alkoh. Natronlauge oder Kalilauge (W.; MIOLATI, LONGO, R. A. L. [5] 3 I, 603). — Prismen (aus Alkohol). F: 98–99° (W.), 103° (M., L.). Destilliert unzersetzt zwischen 390° und 400° (W.). Sehr leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, leicht in Alkohol, mäßig in Äther, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther (W.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 145° bis 150° sowie beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder Natronlauge Bernsteinsäure und Benzylamin (W.). Beim Kochen mit einer wäßr. Lösung von 0,5 Mol Barythydrat entsteht N-Benzyl-succinamidsäure (W.). Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: M., L.

N-[2-Nitro-benzyl]-succinimid $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Succinimid mit 2-Nitro-benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (BECK, *J. pr.* [2] 47, 398). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 130°. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

N-[4-Nitro-benzyl]-succinimid $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Succinimid mit 4-Nitro-benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (HOOGWERFF, VAN DOEP, *R.* 18, 362). — Tafeln (aus Alkohol). *F*: 150–152°. — Liefert beim Erhitzen mit Methanol auf 170° Bernsteinsäure-methylester-[4-nitro-benzylamid].

N-[2,3-Dimethyl-phenyl]-succinimid $C_{12}H_{14}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von vic.-o-Xylidin mit Bernsteinsäure (MIOLATI, LOTTI, *R. A. L.* [5] 5 I, 90). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). *F*: 105°. Siedet oberhalb 300°. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: *M.*, *L.*

N-[3,4-Dimethyl-phenyl]-succinimid $C_{12}H_{14}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit asymm. o-Xylidin (MIOLATI, LOTTI, *R. A. L.* [5] 5 I, 91). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 150°. Destilliert oberhalb 300°. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: *M.*, *L.*

N-[2,6-Dimethyl-phenyl]-succinimid $C_{12}H_{14}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit vic.-m-Xylidin (MIOLATI, LOTTI, *R. A. L.* [5] 5 I, 94). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 187°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: *M.*, *L.*

N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-succinimid $C_{12}H_{14}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit vic.-m-Xylidin (MIOLATI, LOTTI, *R. A. L.* [5] 5 I, 92). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 118°. Destilliert oberhalb 300°. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: *M.*, *L.*

N-[3,5-Dimethyl-phenyl]-succinimid $C_{12}H_{14}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit symm. m-Xylidin (MIOLATI, LOTTI, *R. A. L.* [5] 5 I, 93). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 168°. Destilliert oberhalb 300°. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: *M.*, *L.*

N-[2,5-Dimethyl-phenyl]-succinimid $C_{12}H_{14}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit p-Xylidin (MIOLATI, LOTTI, *R. A. L.* [5] 5 I, 95). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 120°. Destilliert oberhalb 300°. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch verd. Natronlauge bei 25°: *M.*, *L.*

N-[2,4,6-Trimethyl-phenyl]-succinimid $C_{13}H_{16}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Mesidin mit Bernsteinsäure (EISENBERG, *B.* 15, 1018). — Blättchen (aus Alkohol). *F*: 137°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser und Eisessig.

N- α -Naphthyl-succinimid $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von α -Naphthylamin mit Bernsteinsäure auf 190° (HÜBNER, *A.* 209, 381; PELLIZZARI, MATTEUCCI, *A.* 248, 158). Beim Kochen von Bernsteinsäurediäthylester mit α -Naphthylamin (R. MEYER, *A.* 347, 29). Aus N- α -Naphthyl-succinamidsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (P., MA.) oder beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (ANSCHÜTZ, *B.* 21, 957). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit naphthionsaurem Kalium auf 200° (P., M.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 152° (H.; R. ME.), 153° (P., MA.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Methanol und Alkohol (R. ME.). — Liefert beim Behandeln mit warmer Kalilauge N- α -Naphthyl-succinamidsäure (P., MA.). Bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) entsteht N-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-succinimid (s. u.) (H.).

N-[2,4-Dinitro-naphthyl-(1)]-succinimid $C_{14}H_9O_6N_3 = C_6H_4O_2N \cdot C_{10}H_5(NO_2)_2$. *B.* Aus N- α -Naphthyl-succinimid bei Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) (HÜBNER, *A.* 209, 382). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 250°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Eisessig.

N- β -Naphthyl-succinimid $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit β -Naphthylamin (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *A.* 248, 159). Beim Kochen von β -Naphthylamin mit Bernsteinsäureanhydrid und Wasser (KOLLER, *B.* 37, 1599). Aus N- β -Naphthyl-succinamidsäure durch Wasserabspaltung (AUWERS, *A.* 292, 190). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). *F*: 180° (P., M.), 183° (AU.; K.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol (P., M.). — Liefert bei Einw. von Kalilauge in der Wärme N- β -Naphthyl-succinamidsäure (P., M.).

N-[4-Oxy-phenyl]-succinimid $C_{10}H_7O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-phenol mit Bernsteinsäure auf 150–170° (PRUTTI, *B.* 29, 84; TÄUBER, *D. R. P.* 88919; *Frdl.* 4, 1168). Beim Erhitzen von 4-Amino-phenol mit Bernsteinsäureanhydrid

auf 170° (WIRTHS, *Ar.* **234**, 622). — Prismen (aus Essigsäure), Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 275—276° (P.; T.), 270° (W.). Löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser und den meisten übrigen Lösungsmitteln (P.; W.).

N-[4-Methoxy-phenyl]-succinimid $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit salzsaurem p-Anisidin auf 190° (PIUTTI, *B.* **29**, 84; BENEVENTO, *G.* **25** II, 204; Höchster Farb., D. R. P. 73804; *Frdl.* **3**, 913) oder beim Schmelzen eines Gemisches von p-Anisidin und Bernsteinsäureanhydrid (WIRTHS, *Ar.* **234**, 625). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Acet-p-anisidid auf 240° (P., *B.* **29**, 85; Höchster Farb., D. R. P. 73804). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 162° (W.), 162—163° (P., *B.* **29**, 85), 164—165° (B.), 165° (H. F., D. R. P. 73804). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure (P., *B.* **29**, 85; H. F., D. R. P. 73804), fast unlöslich in Wasser und Äther (P., *B.* **29**, 85). — Liefert beim Erwärmen mit Brom in Eisessig N-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-succinimid (B.). — $2C_{11}H_{11}O_3N + 2I + KI$. Schwarze Krystalle. Monoklin (SCACCHI, *G.* **25** II, 522). F: 150° (H. F., D. R. P. 74017; *Frdl.* **3**, 876; P., *G.* **25** II, 522).

N-[4-Äthoxy-phenyl]-succinimid, **Pyranthin** $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit salzsaurem p-Phenetidin auf 180—190° (PIUTTI, *B.* **29**, 85; Höchster Farb., D. R. P. 73804; *Frdl.* **3**, 912). Beim Schmelzen von p-Phenetidin mit Bernsteinsäureanhydrid (WIRTHS, *Ar.* **234**, 626). Aus Bernsteinsäure-mono-p-phenetidid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (GILBODY, SPRANKLING, *Soc.* **81**, 793). Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit Phenacetin auf ca. 245° (P., *B.* **29**, 85; H. F., D. R. P. 73804). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 155° (P., *B.* **29**, 85; H. F., D. R. P. 73804; G., Sp.), 158° (W.). Unlöslich in Äther; löslich bei 17° in 1317 Tln., bei 100° in 84 Tln. Wasser (P., *B.* **29**, 85), leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Eisessig (H. F., D. R. P. 73804). Löslichkeit in Natriumchlorid-Lösung: G., Sp. — Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäbrig-alkoholische Natronlauge bei 25°: G., Sp. — Wirkt antipyretisch und analgetisch (P., *B.* **29**, 86). Farbreaktionen: P., *B.* **29**, 85. — $2C_{12}H_{13}O_3N + 2I + KI$. Rotschwarze Krystalle. F: 175° (H. F., D. R. P. 74017; *Frdl.* **3**, 876; P., *G.* **25** II, 520). Rhombisch (SCACCHI, *G.* **25** II, 520). Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser (H. F., D. R. P. 74017; P., *G.* **25** II, 520). Verwendung als Fällungsreagens für Alkaloide: SIMONCELLI, *G.* **28** II, 171; SCARPI, *G.* **28** II, 177.

N-[4-Propionyloxy-phenyl]-succinimid $C_{13}H_{15}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-[4-Oxy-phenyl]-succinimid mit Propionylchlorid (WIRTHS, *Ar.* **234**, 634). — Nadeln (aus Eisessig). F: 178°.

N-[4-Benzoyloxy-phenyl]-succinimid $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von N-[4-Oxy-phenyl]-succinimid mit Benzoylchlorid (WIRTHS, *Ar.* **234**, 633). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 215°.

N-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-succinimid $C_{11}H_{10}O_3NBr = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[4-Methoxy-phenyl]-succinimid beim Erwärmen mit Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (BENEVENTO, *G.* **28** II, 204). — Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure unter einem Überdruck von 40 cm Quecksilber 2-Brom-4-amino-anisol.

N-[3-Brom-4-äthoxy-phenyl]-succinimid $C_{12}H_{12}O_3NBr = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-succinimid beim Erwärmen mit Brom in Eisessig (PIUTTI, *B.* **30**, 1171; *G.* **27** II, 184). Aus 2-Brom-4-amino-phenetol beim Schmelzen mit Bernsteinsäureanhydrid (P., *B.* **30**, 1173). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure 2-Brom-4-amino-phenetol. Bei Einw. von wäbrig-alkoholischer Kalilauge entsteht N-[3-Brom-4-äthoxy-phenyl]-succinamidsäure.

Tris-[succinimido-methyl]-amin $C_{15}H_{18}O_6N_4 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2)_3N$. Zur Konstitution vgl. PASSERINI, *G.* **53** [1923], 333. — *B.* Beim Erhitzen von Succinimid mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150—160° (BRESLAUER, PICTET, *B.* **40**, 3784). — Krystalle. F: 200—202° (B., Pi.), 208—209° (Pa.).

Disuccinimidomethan, **N,N'-Methylen-di-succinimid** $C_9H_{10}O_4N_2 = (C_6H_4O_2N)_2CH_2$. *B.* Aus Äthylendicyanid bei gelindem Erwärmen mit Polyoxymethylen in Eisessig bei Gegenwart von wenig konz. Schwefelsäure (BECHERT, *J. pr.* [2] **50**, 1). — Pyramiden (aus Wasser). F: 290—295° (PASSERINI, *G.* **53** [1923], 336). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (B.). — Liefert bei der Destillation mit verd. Schwefelsäure Formaldehyd und Bernsteinsäure (B.).

N-[4-Benzoyl-phenyl]-succinimid, **4-Succinimido-benzophenon** $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Zusammenschmelzen von Bernsteinsäureanhydrid mit

4-Amino-benzophenon (DINGLINGER, A. 311, 148). — Mattgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 175°. Löslich in Alkohol und Chloroform.

N-Acetyl-succinimid $C_6H_7O_2N = C_4H_5O_2N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Succinimid beim Kochen mit Acetanhydrid (TAFEL, STERN, B. 33, 2225 Anm. 1). — Krystalle. $Kp_{0,5}$: 167°.

N-Benzoyl-succinimid $C_{11}H_9O_2N = C_6H_5O_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus Succinimid beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin (TITHERLEY, Soc. 85, 1685). — Platten (aus Alkohol). F: 129—130°. Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit Soda-Lösung N-Benzoyl-succinamidsäure.

N-[α -Imino-benzyl]-succinimid, N.N'-Succinyl-benzamidin $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5O_2N \cdot C(=NH) \cdot C_6H_5$. B. Bei Einw. von Acetylbernsteinsäurediäthylester auf eine Mischung von salzsaurem Benzamid und Natronlauge in verd. Alkohol (PINNER, B. 23, 2612, 2618). — Nadeln. F: 212°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Aceton.

N-Cyan-succinimid, Succinylcyanamid $C_4H_4O_2N_2 = C_4H_3O_2N \cdot CN$. B. Durch Erwärmen von Succinylchlorid mit Cyanamid in wasserfreiem Äther (MÖLLER, J. pr. [2] 23, 208). — Krystalle (aus Aceton). Schmilzt bei 138° unter Bräunung und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, löslich in Chloroform und Benzol, sehr leicht in heißem Alkohol und Aceton. — Liefert beim Erwärmen mit Wasser Succinylcyanaminsäure (Bd. III, S. 80); beim Erwärmen mit Alkohol entsteht ein sirupöses Produkt (Succinylcyanaminsäure-äthylester?). Beim Schmelzen mit Cyanamid erhält man Succinylcyanamid (Bd. III, S. 81).

Succinimidooessigsäure-äthylester, Succinylglycin-äthylester $C_8H_{11}O_4N = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erwärmen von Succinimid-natrium mit Chloressigsäure-äthylester (RADENHAUSEN, J. pr. [2] 53, 440) in alkoh. Lösung (HALLER, ARTH, C. r. 105, 280). Aus salzsaurem Glycinäthylester beim Erhitzen mit Succinylchlorid oder Bernstein-säureanhydrid in Gegenwart von Soda (R.). — Nadeln (aus Äther) von bitterem Geschmack (R.). F: 66,5° (korr.) (H., A.), 66° (R.). Kp: ca. 209° (R.). Ist hygroskopisch (R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (H., A.) sowie in den meisten anderen Lösungsmitteln (R.). — Gibt mit Hydrazinhydrat die Verbindung $[H_2N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH]_2$ (?) (Bd. II, S. 617) (R.). — $NaC_8H_{10}O_4N$. Hygroskopisch; löslich in Wasser (H., A.).

3-Succinimido-benzoesäure, N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$. B. Neben N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-succinamid beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Bernsteinsäure auf 200° (MURROW, ZS. 4, 295). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 235°. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Wasser, Barytwasser oder Ammoniak N-[3-Carboxy-phenyl]-succinamidsäure. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung in absol. Alkohol und Eindampfen der mit etwas Wasser versetzten Lösung erhält man Bernsteinsäurediäthylester und 3-Amino-benzoesäure. Leitet man Chlorwasserstoff in die Lösung in wasserhaltigem Alkohol, so entstehen Bernsteinsäure und N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-succinamid. Diese Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen von N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid mit 3-Amino-benzoesäure auf 200°. — $AgC_{11}H_9O_4N$. Krystalliner Niederschlag. — $Ba(C_{11}H_9O_4N)_2 + 2H_2O$. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser.

3-Succinimido-benzonitril, N-[3-Cyan-phenyl]-succinimid $C_{11}H_7O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_2H_4 \cdot CN$. B. Aus 3-Cyan-succinanilsäure bei Einw. von Acetanhydrid (BOGERT, BEANS, Am. Soc. 26, 492). Beim Erhitzen von 3-Cyan-succinanilsäure-äthylester oder 3-Cyan-succinanilsäure-amid über den Schmelzpunkt (Bo., Be.). — Nadeln (aus Wasser). F: 137° bis 137,5° (korr.). Leicht löslich in kaltem Chloroform, Essigester und Aceton, löslich in heißem Benzol, Methanol, Alkohol und Wasser, schwer löslich in heißem Äther, Kohlenstofftetra-chlorid und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Petroläther.

5-Succinimido-2-oxo-benzoesäure, 5-Succinimido-salicylsäure, N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-succinimid $C_{11}H_7O_5N = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot N[C_6H_4(OH) \cdot CO_2H] \cdot CO \end{array}$, vielleicht auch **N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-succinimidsäure** $C_{11}H_7O_6N = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot O \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H \end{array}$. F: 240—241° (PIUTTI, G. 36 II, 736).

5-Succinimido-2-methoxy-benzoesäure, N-[4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-succinimid $C_{11}H_{11}O_6N = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot N[C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H] \cdot CO \\ | \\ CH_2 \end{array}$, vielleicht auch **N-[4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-succinisoimid** $C_{11}H_{11}O_6N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 \\ | \\ OC \cdot O \cdot C \cdot N \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H \end{array}$. F: 205° (PIUTTI, G. 36 II, 736).

4-Succinimido-phthalsäure-dimethylester $C_{14}H_{13}O_6N = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus Succinylsäure-dicarbonensäure-(3.4)-dimethylester beim Erhitzen auf 210—220° (BOGERT, RENSCHAW, Am. Soc. 30, 1143). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). F: 153,4° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, siedendem Wasser und heißem Eisessig, fast unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Eisessig.

4-Succinimido-benzol-sulfonsäure-(1), Succinylsulfanilsäure $C_{10}H_9O_6NS = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. B. Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit sulfanilsäurem Natrium auf 170° (PELLIZZARI, MATTEUCCI, A. 248, 155). — $NaC_{10}H_9O_6NS$. Krystalle (aus verdünntem Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — $Ba(C_{10}H_9O_6NS)_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser.

4-Succinimido-naphthalin-sulfonsäure-(1), Succinyl-naphthionsäure $C_{14}H_{11}O_6NS = C_4H_4O_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$. B. Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit naphthionsäurem Kalium auf 170° (PELLIZZARI, MATTEUCCI, A. 248, 157). — $KC_{14}H_{11}O_6NS + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol).

α,β -Disuccinimido-äthan, N,N'-Äthylen-di-succinimid, N,N;N',N'-Disuccinyl-äthylendiamin $C_{10}H_{13}O_6N_2 = C_4H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_4O_2$. B. Beim Erhitzen von Äthylendiaminhydrat mit Bernsteinsäure und wenig Wasser im offenen Gefäß auf 195° (MASON, Soc. 55, 11). Aus bernsteinsäurem Äthylendiamin beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (M.). — Nadeln (aus Wasser). F: 250—251°. Kp: ca. 395°. Sublimiert in Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, spurenweise löslich in kochendem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Aceton und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit 4 Mol Brom im Rohr auf 180° Äthylendiamin-hydrobromid.

α,β -Disuccinimido-propan, N,N'-Propylen-di-succinimid, N,N;N',N'-Disuccinyl-propylendiamin $C_{11}H_{15}O_6N_2 = C_4H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NC_4H_4O_2$. B. Beim Erhitzen von Propylendiamin mit Bernsteinsäureanhydrid auf 150—160° (STRACHE, B. 21, 2360). — Sirup, der langsam krystallinisch erstarrt. F: 98—100°.

N-[2-Amino-phenyl]-succinimid, N,N-Succinyl-o-phenylendiamin $C_{10}H_{10}O_6N_2 = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. Aus N-[2-Nitro-phenyl]-succinimid beim Erwärmen mit Zinn in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig (TAYLOR, B. 8, 1225; HÜBNER, A. 309, 377) sowie beim Kochen mit Eisen und Essigsäure in verd. Alkohol (R. MEYER, J. MAIER, A. 327, 46). — Nadeln (aus Alkohol). F: 230—232° (Zers.) (M., M.). Scheint beim Schmelzen in ein Anhydrid überzugehen (H.).

N-[3-Amino-phenyl]-succinimid, N,N-Succinyl-m-phenylendiamin $C_{10}H_{10}O_6N_2 = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. Aus N-[3-Nitro-phenyl]-succinimid bei Einw. von Eisen und Essigsäure in Wasser + Aceton (R. MEYER, J. MAIER, A. 327, 48). In geringer Menge aus Bernsteinsäure-diäthylester und m-Phenylendiamin (M., M.). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 196—198°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton.

N,N'-m-Phenylen-di-succinimid, N,N;N',N'-Disuccinyl-m-phenylendiamin $C_{11}H_{13}O_6N_2 = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_4O_2$. B. Beim Erhitzen von Bernsteinsäure mit m-Phenylendiamin auf ca. 200° (BIEDERMANN, B. 9, 1669). — Krystalle (aus Eisessig), Nadeln (aus Salpetersäure). Schmilzt oberhalb 360°. Sublimiert in Nadeln. Sehr schwer löslich in Eisessig, unlöslich in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

N-[4-Amino-phenyl]-succinimid, N,N-Succinyl-p-phenylendiamin $C_{10}H_{10}O_6N_2 = C_4H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. In geringer Menge neben N,N'-p-Phenylen-di-succinimid beim Erhitzen von salzsaurem p-Phenylendiamin mit Bernsteinsäure und Soda auf 150° (R. MEYER, J. MAIER, A. 327, 24). Beim Kochen von p-Phenylendiamin mit überschüssigem Bernsteinsäure-diäthylester (R. MEY., A. 347, 33). Aus N-[4-Nitro-phenyl]-succinimid bei der Reduktion

mit Eisen in wäßrig-alkoholischer Essigsäure bei 70° (R. MEY., J. MAL., A. 327, 49). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Wasser). F: 237° (R. MEY., J. MAL., A. 327, 49). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Methanol und Benzol, unlöslich in Ligroin und Äther (R. MEY.).

N.N'-p-Phenylen-di-succinimid, **N.N';N'.N'-Disuccinyl-p-phenylendiamin** $C_{14}H_{11}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NC_2H_3O_2$. B. Neben wenig N-[4-Amino-phenyl]-succinimid beim Erhitzen von salzsaurem p-Phenylendiamin mit Bernsteinsäure und Soda auf 150° (R. MEYER, J. MAIER, A. 327, 25). — Tafeln (aus Eisessig). Sublimiert in Nadeln. Fast unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

N-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-succinimid $C_{11}H_{11}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$. B. Beim Erhitzen von 2,4-Diamino-toluol mit überschüssigem Bernsteinsäure-diäthylester (R. MEYER, A. 347, 32). — Nadeln (aus Alkohol). F: 256—259°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Benzol und Toluol, leichter in Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

N-Oxy-succinimid, **N.N-Succinyl-hydroxylamin** $C_4H_5O_3N = C_4H_4O_2N \cdot OH$. B. Aus Succinmonohydroxamsäure (Bd. II, S. 616) beim Aufbewahren über Schwefelsäure (ERRERA, G. 25 II, 32). — Tafeln (aus Aceton + Äther). Monoklin prismatisch (JOHNSON, C. 1907 I, 1588; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 272). F: 87° (J.). — $NH_2C_4H_4O_2N + C_4H_5O_3N$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (LA VALLE, G. 25 II, 33). Schmilzt gegen 175° unter Zersetzung (E.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (E.). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Succinmonohydroxamsäure (E.). Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrichlorid eine rötlich-braune Färbung (E.).

N-Acetoxy-succinimid, **O-Acetyl-N.N-succinyl-hydroxylamin** $C_6H_9O_4N = C_4H_4O_2N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Succinmonohydroxamsäure beim Kochen mit überschüssigem Acetylchlorid (ERRERA, G. 25 II, 29) sowie beim Eindampfen von Succinmonohydroxamsäure mit Ammoniak und Behandeln des Rückstandes mit Acetanhydrid (HANTZSCH, URBACH, B. 28, 754; vgl. E., G. 25 II, 263). — Krystalle (aus Benzol), Nadeln (aus Essigsäure, Wasser oder Alkohol). Rhombisch (LA VALLE, G. 25 II, 30). F: 129—130° (E., G. 25 II, 30), 130° (H., U.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (E., G. 25 II, 31; H., U.), fast unlöslich in Äther (H., U.). — Liefert bei längerer Einw. von Wasser, besonders in der Wärme, Succinmonohydroxamsäure (E., G. 25 II, 31). Bei Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht das saure Ammoniumsalz des N.N-Succinyl-hydroxylamins (E., G. 25 II, 32, 264).

N-Chlor-succinimid, **Succin-ochlorimid** $C_4H_4O_2NCl$. B. Beim Behandeln von Succinimid in essigsaurer Lösung mit Chlorkalk (BENDER, B. 19, 2273) oder Kaliumhypochlorit (TSCHERNIAC, B. 34, 4213). — Krystalle (aus Benzol), Blättchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 148° (B.), 150° (TSCH.). — Liefert bei Einw. von Salzsäure oder Alkalien Succinimid (B.). Verhalten bei der Destillation mit Wasser: TSCH.

N-Brom-succinimid, **Succin-bromimid** $C_4H_4O_2NBr$. B. Aus Succinimid beim Behandeln mit N-Brom-acetamid (SSELIWANOW, B. 26, 425), mit unterbromiger Säure (Ss.) oder mit Brom und Natronlauge (Ss.; LENGFELD, STIEGLITZ, Am. 15, 215). — F: 161—162° (unkorr.) (Ss.); schmilzt, langsam erhitzt, bei 172,5°, schnell erhitzt, bei 177,5—178,5° (geringe Zers.) (L., Str.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Aceton, Essigester und Acetanhydrid (Ss.). — Liefert beim Erwärmen mit einer konz. Lösung von Natriummethylat in Methanol Succinimid, β -[Carbomethoxy-amino]-propionsäure-methylester (Bd. IV, S. 404) und ω -[β -Carbomethoxy-äthyl]-succinursäure-methylester (Bd. IV, S. 405) (L., Str., Am. 15, 219, 505; vgl. SWARTZ, Am. 19, 297). Bei Einw. einer alkoh. Natriumäthylat-Lösung entsteht hauptsächlich Succinimid neben wenig ω -[β -Carbäthoxy-äthyl]-succinursäure-äthylester (Bd. IV, S. 405) (Sw., Am. 19, 307).

N-Jod-succinimid, **Succin-jodimid** $C_4H_4O_2NI$. B. Aus der Silberverbindung des Succinimids beim Behandeln mit Jod in Aceton oder Äther (BUNGE, A. Spl. 7, 119). Aus der Quecksilberverbindung des Succinimids beim Behandeln mit Jod in Essigester (SSELIWANOW, B. 26, 935). — Krystalle (aus Aceton). Ditetragonal pyramidal (GROTH, A. Spl. 7, 120; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 271). Wird bei 100° gelb und verwandelt sich bei 135° in eine braune Flüssigkeit (B.). Sehr leicht löslich in Aceton und Wasser, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther (B.). — Wäßrige und alkoholische Lösungen zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Jod (B.; vgl. Ss.).

N-Benzolsulfonyl-succinimid $C_{10}H_7O_3NS = C_6H_4O_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. EVANS, DEHN, Am. Soc. 52 [1930], 2532, 2533. — B. Aus Succinylchlorid beim

Erhitzen mit Benzolsulfamid auf 160—200° (GERHARDT, CHIOZZA, *A. ch.* [3] **46**, 157). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: ca. 160°; zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur (G., CH.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser (G., CH.). — Die Lösung in konz. Ammoniak hinterläßt nach dem Verdampfen im Vakuum das Ammoniumsalz der N-Benzolsulfonyl-succinamidsäure (Bd. XI, S. 44) (G., CH.).

N-p-Toluolsulfonyl-succinimid $C_{11}H_{11}O_4NS = C_6H_4O_2N \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. EVANS, DEHN, *Am. Soc.* **52** [1930], 2532, 2533. — B. Beim Erhitzen von p-Toluolsulfamid mit überschüssigem Succinylchlorid auf 160° (WOLKOW, *Z.* **1970**, 580). — Prismen (aus Äther). Sehr schwer löslich in Äther (W.). — Geht bei Einw. von Ammoniak über in Bernsteinsäure-amid-p-toluolsulfonylamid (Bd. XI, S. 106) (W.).

N-Anilino-succinimid, N-Phenyl-N'-N'-succinyl-hydrazin, β - β -Succinyl-[phenylhydrazin] $C_{10}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus Bernsteinsäureanhydrid und Phenylhydrazin beim Erhitzen auf 150—160° (HÖTTE, *J. pr.* [2] **35**, 293). Aus Bernsteinsäure-mono-phenylhydrazid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 339). Beim Erhitzen des Anhydrids des Bernsteinsäure-mono-phenylhydrazids (Bd. XV, S. 272) auf 170° (MICHAELIS, HERMENS, *B.* **25**, 2750). Aus dem Monophenylhydrazon des Bernsteinsäureanhydrids (?) (Bd. XVII, S. 410) bei der Destillation (AUGER, *A. ch.* [6] **22**, 339). Aus α , β -Succinyl-phenylhydrazin (Syst. No. 3587) durch Destillation (M., HE., *B.* **26**, 676). — Blättchen. F: 155° (Hö.; AU.), 158° (M., HE.). Sublimierbar (M., HE.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform und siedendem Eisessig, leicht in siedendem Wasser und heißem Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Benzol, ziemlich schwer in heißem Äther, fast unlöslich in Petroläther und Ligroin (Hö.).

N-Phenylnitrosamino-succinimid, N-Nitroso-N-phenyl-N'-N'-succinyl-hydrazin, α -Nitroso- β , β -succinyl-phenylhydrazin $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_4O_2N \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. B. Aus β , β -Succinyl-phenylhydrazin in Alkohol beim Behandeln mit einer konz. Lösung von Natriumnitrit und Zufügen von wenig Salzsäure (HÖTTE, *J. pr.* [2] **35**, 294). — Krystalle. F: 83—84°.

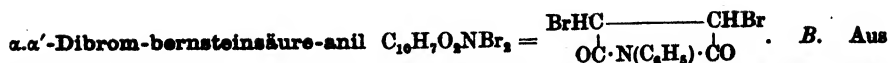
Chlorbernststeinsäure-anil $C_{10}H_9O_2NCl = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CHCl \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus Maleinanilsäure beim Behandeln mit Acetylchlorid (GIUSTINIANI, *G.* **28** II, 191; AUWERS, *A.* **309**, 347) oder mit Phosphoroxychlorid (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* **17**, 201 Anm.; VAN D., VAN HAAERST, *R.* **19**, 317). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin oder aus Alkohol). F: 117—118° (AU.), 118° bis 109° (H., v. D.; v. D., v. H.).

Chlorbernststeinsäure-p-tolylimid $C_{11}H_{10}O_2NCl = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CHCl \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Neben anderen Produkten aus N,N'-Di-p-tolyl-l-malamid beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (BISCHOFF, WALDEN, *A.* **279**, 134, 136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156—158°. Schwer löslich in heißem Wasser, Ligroin, Äther, kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig, löslich in kaltem Aceton.

Tetrachlorbernststeinsäure-imid $C_4H_2O_2NCl_4 = \begin{array}{c} Cl_2C \text{---} CCl_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. Über eine Verbindung, die vielleicht als Tetrachlorsuccinimid aufzufassen ist, s. bei Perchlorbernststeinsäure-diäthylester, Bd. II, S. 620.

Tetrachlorbernststeinsäure-anil $C_{10}H_5O_2NCl_4 = \begin{array}{c} Cl_2C \text{---} CCl_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus Dichlormaleinsäure-anil beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 300° (ANSCHÜTZ, BEAVIS, *A.* **295**, 32). — Tafeln (aus Methanol). F: 157—158°.

Brombernststeinsäure-imid $C_4H_4O_2NBr = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CHBr \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Aus Succinimid beim Erhitzen mit 1 Mol Brom in Chloroform auf 120—130° (KUSSEROW, *A.* **252**, 158). — Gelbliches Öl. Wurde nicht ganz rein erhalten. Zersetzt sich beim Aufbewahren.



N-Phenyl-maleinimid bei Einw. von Brom in Chloroform (ANSCHÜTZ, WIRTZ, A. 239, 143; AUWERS, A. 309, 346). Aus α,α' -Dibrom-bernsteinsäure-monoanilid bei Einw. von Acetylchlorid (AV., A. 292, 233). — Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). F: 177°; leicht löslich in Aceton und Essigester, löslich in Äther und Chloroform, schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin (AV., A. 292, 233). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Brommaleinsäure-anil über (AV., A. 292, 234).

Monothiobernsteinsäure-anil, N-Phenyl-monothiosuccinimid, Monothiosuccin-anil $C_{10}H_7ONS = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CS \end{array}$. B. Aus Bernsteinsäure-methylester-anilid beim Kochen mit Phosphorpentasulfid in Toluol, neben Monothiobernsteinsäure-methylester-anilid (REISSERT, MORÉ, B. 39, 3304). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 116—117°. Löslich in Eisessig, Benzol und heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzin, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit kalter, wäßrig-alkoholischer Natronlauge Thiosuccinanilsäure. Wird durch heiße Natronlauge unter Bildung von Natriumsulfid zersetzt.

4. Dioxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.



1-Phenyl-3.3.5.5.6-pentachlor-2.4-dioxo-piperidin $C_{11}H_4O_2NCl_5 = Cl_2C \text{---} CO \text{---} CCl_2 \cdot \begin{array}{c} ClHC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine konz. Lösung von 1-Phenyl-3.5-dichlor-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin (S. 405) in Eisessig (ZINKE, FUCHS, A. 267, 35). — Täfelchen (aus Äther + Chloroform). F: 147°. Ziemlich leicht löslich in Benzol, Chloroform und Äther sowie in der Wärme in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Scheidet aus Jodwasserstoffsäure Jod ab. Wäßrige Natronlauge erzeugt Dichloracetanilid; mit methylalkoholischer Natronlauge entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{11}O_2NCl_4$ (schmilzt bei 114° unter Zersetzung). Beim Erwärmen mit Kaliumacetat und Essigsäure erhält man eine Verbindung $C_{11}H_9O_2NCl_4$ (F: 150°).

2. 2.6-Dioxo-piperidin, Glutarsäureimid, Glutarimid $C_8H_7O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Eisessig bestimmt (SELDNER, Am. 17, 534). — B. Beim Erhitzen von Glutarsäure mit Acetonitril oder besser mit Glutarsäuredinitril oder von Glutarsäuredinitril mit Eisessig auf 200—210° (SELDNER, Am. 17, 533). Man verdampft eine mit Ammoniak neutralisierte Glutarsäure-Lösung erst im Wasserbad, dann über Kalk und erhitzt den Rückstand auf 170—180° (BERNHIMER, G. 12, 281). Entsteht auch bei der Oxydation von Piperidin mit Wasserstoffperoxyd (WOLFFENSTEIN, B. 26, 2777). — Schuppen (aus Alkohol). F: 154,5° (W.), 153° (S.), 151—152° (Bz.). Sublimiert unzerlegt (Bz.). Fast unlöslich in Äther, löslich in Wasser und in siedendem Benzol (Bz.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Pyridin (BÖDTKER, Dissert. [Leipzig 1891], S. 19; vgl. Bz.). — $NaC_4H_4O_2N + \frac{1}{2}H_2O$. Zerfließliches Krystallpulver (Bö.). — $KC_4H_4O_2N + \frac{1}{2}H_2O$ (Bö.). — $AgC_4H_4O_2N$. Nadeln (aus Wasser) (Bö.). Beim Behandeln mit Methyljodid wird Glutarimid regeneriert (Bö.). — $Hg(C_4H_4O_2N)_2$. Krystalle (Bö.). — $Cu(C_4H_4O_2N)_2 + 2(CH_3)_3NH + 2H_2O$ (TSCUGAJEW, C. 1908 I, 1162). — $Cu(C_4H_4O_2N)_2 + 2C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ (Tsch.). Violettrote Nadelchen. F: 153—154° (Zers.).

Verbindung $C_8H_7NCl_2$. B. Man läßt auf Glutarimid bei 50—60° Phosphorpentachlorid einwirken und unterwirft das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation (BERNHIMER, G. 12, 283). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 60°. — Verhalten beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 150°: B.

2.6-Bis-äthylimino-piperidin, Bis-äthylimid des Glutarimids, Diäthylglutarimidin $C_{12}H_{17}N_3 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad \quad | \\ C_2H_5 \cdot N \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot N \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. Aus salzsaurem Glutarsäure-bis-iminoiso-

butyläther und Äthylamin in Alkohol (PINNER, *B.* **23**, 2945). — $2C_4H_{11}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 179° . Löslich in Wasser und Alkohol.

Tetraalkylglutarimidine $\begin{array}{c} HC \cdot CH_2 \cdot CH \\ R_1 \cdot N \cdot \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot NR_2 \end{array}$ oder $\begin{array}{c} HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ R_1 \cdot N \cdot \overset{||}{C} - N = \overset{||}{C} \cdot NR_2 \end{array}$ s. Syst. No. 3405.

6-Oxo-2-oximino-piperidin, Glutarimid-monoxim $C_5H_8O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} : N \cdot OH \end{array}$

B. Bei längerem Erhitzen von Glutarsäuredinitril mit 1 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid und $\frac{1}{2}$ Mol Natriumcarbonat in verd. Alkohol auf $60-70^\circ$ (GARNY, *B.* **24**, 3432). Beim Versetzen einer salzsauren Lösung von Glutarsäure-bis-amidoxim mit 1 Mol Natriumnitrit (G.). — Nadeln (aus Wasser). F: 196° . Schwer löslich in Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol, löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Liefert in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit Glutarimid.

6-Oxo-2-benzoyloximino-piperidin, Glutarimid-monoximbenzoat $C_{11}H_{13}O_3N_2 = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$

$\begin{array}{c} OC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus Glutarimid-monoxim und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (GARNY, *B.* **24**, 3434). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160° . Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin; löslich in Salzsäure.

2,6-Dioximino-piperidin, Glutarimid-dioxim $C_5H_8O_2N_2 =$

$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $\begin{array}{c} HO : N : \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} : N \cdot OH \end{array}$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1 Mol Glutarsäuredinitril mit 2 Mol Hydroxylamin in verd. Alkohol auf $60-70^\circ$ (BIEDERMANN, *B.* **22**, 2970). — Krystalle (aus Wasser). F: 193° . Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol. Löst sich in Säuren und Alkalilaugen. Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. — $AgC_5H_8O_2N_2$. Niederschlag. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (Zers.).

2,6-Bis-acetyloximino-piperidin, Glutarimid-bis-oximacetat $C_9H_{13}O_4N_2 = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$

$\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot O : N : \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} : N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Glutarimid-dioxim und Essigsäureanhydrid in der Wärme (BIEDERMANN, *B.* **22**, 2971). — Krystallpulver (aus Chloroform + Ligroin). F: 127° . Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin.

2,6-Bis-benzoyloximino-piperidin, Glutarimid-bis-oximbenzoat $C_{19}H_{17}O_4N_2 = H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$

$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot O : N : \overset{||}{C} \cdot NH \cdot \overset{||}{C} : N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus Glutarimid-dioxim und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (BIEDERMANN, *B.* **22**, 2971). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: $179-180^\circ$. Fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Ligroin, löslich in heißem Alkohol und Benzol.

N-Äthyl-glutarimid $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 - CH_2 \\ | \\ OC \cdot N(C_2H_5) \cdot \overset{||}{C} \end{array}$. *B.* Man löst Glutarsäure in

33%iger Äthylamin-Lösung und destilliert (BÖDTKER, Dissertat. [Leipzig 1891], S. 18). — Kp: $250-260^\circ$.

N-Phenyl-glutarimid, Glutaranil $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C - CH_2 - CH_2 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{C} \end{array}$. *B.* Bei der

Destillation eines Gemisches aus Glutarsäure und Anilin (B., Dissertat. [Leipzig 1891], S. 15). — Nadeln (aus Alkohol). F: $144-145^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und kaltem Wasser.

3. 4,5-Dioxo-2-methyl-pyrrolidin $C_5H_7O_2N = \begin{array}{c} OC - CH_2 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_2 \end{array}$

1-Phenyl-4-oxo-5-oxo-4-anilino-2-methyl-pyrrolidin $C_{17}H_{15}O_2N_2 = (HO)(C_6H_5 \cdot NH)C \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot \overset{||}{C} \cdot CH_2 \end{array}$. Diese Konstitution kommt vielleicht der α -[Phenyl-imino]- γ -anilino-n-valeriansäure (Bd. XII, S. 562) zu (SIMON, *C. r.* **146**, 1401).

1-o-Tolyl-4-oxy-5-oxo-4-o-toluidino-2-methyl-pyrrolidin $C_{15}H_{23}O_2N_2 = (HO)(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. Diese Konstitution kommt vielleicht der α -o-Tolylimino- γ -o-toluidino-n-valeriansäure (Bd. XII, S. 829) zu (SIMON, C. r. 146, 1401).

1-p-Tolyl-4,5-dioxo-2-methyl-pyrrolidin $C_{15}H_{19}O_3N = \begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Durch Einw. von alkoh. Salzsäure auf α -p-Tolylimino- γ -p-toluidino-n-valeriansäure (?) (Bd. XII, S. 980) (SIMON, C. r. 146, 1402). — F: 110°.

1-p-Tolyl-4-oxy-5-oxo-4-p-toluidino-2-methyl-pyrrolidin $C_{15}H_{23}O_2N_2 = (HO)(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. Diese Konstitution kommt vielleicht der α -p-Tolylimino- γ -p-toluidino-n-valeriansäure (Bd. XII, S. 980) zu (SIMON, C. r. 146, 1401).

1-p-Tolyl-5-oxo-4-p-tolylimino-2-methyl-pyrrolidin $C_{15}H_{23}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$. B. Durch Erhitzen von 1-p-Tolyl-5-oxo-4-p-tolylimino-2-methyl-pyrrolidin-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 3367) mit alkoh. Kalilauge (SIMON, C. r. 147, 126). — F: 190°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

4. 2,5-Dioxo-3-methyl-pyrrolidin, Methylbernsteinsäure-imid, Brenzweinsäureimid $C_5H_7O_2N = \begin{array}{c} H_3C \text{---} CH \cdot CH_3 \\ \text{OC} \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Bei der Destillation von saurem brenzweinsäurem Ammonium (ARPPE, A. 87, 230, 236; vgl. CHIOZZA, BIFFI, A. 91, 105). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Äther). Rhombisch (A.). F: 66°; beginnt bei 280° zu siedeln; sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (A.). — Liefert mit 2 Mol Brom bei 140–150° Bromcitronsäureimid, mit 3 Mol Brom Dibromcitronsäureimid (MANDINI, G. 15, 182).

N-Methyl-brenzweinsäureimid $C_6H_9O_2N = CH_3 \cdot C_4H_7O_2N \cdot CH_3$. B. Bei der Destillation von saurem brenzweinsäurem Methylamin (KLING, B. 30, 3039). — Flüssig. Kp: 223°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

N-Äthyl-brenzweinsäureimid $C_7H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_4H_9O_2N \cdot C_2H_5$. B. Bei der Destillation von saurem brenzweinsäurem Äthylamin (K., B. 30, 3039). — Flüssig. Kp: 222–223°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

N-Propyl-brenzweinsäureimid $C_8H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_4H_9O_2N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei der Destillation von saurem brenzweinsäurem Propylamin (K., B. 30, 3040). — Flüssig. Kp: 233–234°.

N-Phenyl-brenzweinsäureimid, Brenzweinsäureanil $C_{11}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_5O_2N \cdot C_6H_5$. B. Aus dem sauren Anilinsalz der Brenzweinsäure durch kurzes Erhitzen (ARPPE, A. 90, 139; CHIOZZA, BIFFI, A. 91, 105) oder durch Destillation (KLING, B. 30, 3040). — Körnige Kryställchen (aus Alkohol). F: 107° (K.), 104° (CH., B.). Sublimiert bei 140° (A.). Schwer löslich in kochendem Wasser, leicht in Äther und Alkohol (A.).

N-[4-Nitro-phenyl]-brenzweinsäureimid, Brenzweinsäure-[4-nitro-anil] $C_{11}H_9O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Auflösen von Brenzweinsäureanil in höchst konz. Salpetersäure (ARPPE, A. 90, 144). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Gibt beim Kochen mit Soda-Lösung oder Kalilauge Brenzweinsäure-mono-[4-nitro-anilid] bzw. 4-Nitro-anilin und Brenzweinsäure.

N-p-Tolyl-brenzweinsäureimid, Brenzweinsäure-p-tolylimid $C_{15}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen gleicher Teile Brenzweinsäure und p-Toluidin auf 150° und Destillieren des Reaktionsprodukts (HJELT, ASCHAN, Öf. F. 30, 53; B. 31 Ref., 289). Aus Brenzweinsäure-mono-p-toluidid (Bd. XII, S. 934) durch Erhitzen auf 190° oder durch Erhitzen mit Acetylchlorid (AUWERS, A. 309, 327; VORLÄNDER, WEISSHIMER, SPONNAGEL, A. 345, 233). — Nadeln (aus Ligroin). F: 107–108° (H., ASCH.), 109° (V., W., Sr.), 109–110° (AU.). Leicht löslich; außer in Ligroin und Wasser (AU.).

N-Benzyl-brenzweinsäureimid $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_5O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Bei der Destillation von saurem brenzweinsäurem Benzylamin (KLING, B. 30, 3040). — Gelbliches Öl. Kp: 315°.

N- α -Naphthyl-brenzweinsäureimid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_{10}H_7$. B. Beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit α -Naphthylamin auf 150° (BOETTINGER, *Ch. Z.* 19, 2081). — Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Äther.

N- β -Naphthyl-brenzweinsäureimid $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_{10}H_7$. B. Beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit β -Naphthylamin auf 150–160° (BOETTINGER, *Ar.* 234, 175). Aus Brenzweinsäure-mono- β -naphthylamid (Bd. XII, S. 1289) durch Erhitzen für sich oder mit Acetylchlorid (AUWERS, *A.* 309, 328). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160,5° (Au.), 158–159° (B.). Schwer löslich in Alkohol und Ligroin (Au.).

N-[4-Oxy-phenyl]-brenzweinsäureimid $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. B. Aus p-Amino-phenol und Brenztraubensäure in Alkohol (GIUFFRIDA, CHIMIENTI, *G.* 34 II, 262). Beim Erhitzen von salzsaurem p-Amino-phenol mit Brenzweinsäure auf 115–125° (G., CH.). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 230°.

N-[4-Methoxy-phenyl]-brenzweinsäureimid $C_{12}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus p-Anisidin und Brenzweinsäure bei 115° (GIUFFRIDA, CHIMIENTI, *G.* 34 II, 267). — Prismen (aus Alkohol). F: 95°.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-brenzweinsäureimid $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von Brenzweinsäure mit p-Phenetidin auf 160–180° (GILBODY, FRANKLING, *Soc.* 81, 793) oder 125° (GIUFFRIDA, CHIMIENTI, *G.* 34 II, 272). — Prismen (aus Alkohol). F: 105–106° (GIL., Sp.), 97° (GIV., CH.). Schwer löslich in heißem Wasser; 50 cm³ 0,75%ige Kochsalz-Lösung lösen bei 30° 0,0694 g (GIL., Sp.).

$\alpha\alpha'$ -Dibrom- α -methyl-bernsteinsäure-anil, Citradibrombrenzweinsäureanil
 $C_{11}H_9O_2NBr_2 = \begin{array}{c} BrHC \text{---} CBr \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus Citraconanil und Brom in Chloroform-Eisessig (FICHTER, PREISWECK, *B.* 35, 1626). — Tafeln (aus Eisessig). F: 126–127°. — Gibt mit 1 Mol Anilin in Äther Bromcitraconanil (Syst. No. 3202), beim Kochen mit überschüssigem Anilin α -Anilino-citraconsäureanil (Syst. No. 3237).

$\alpha\alpha'$ -Dibrom- α -methyl-bernsteinsäure-o-tolylimid, Citradibrombrenzweinsäure-o-tolylimid $C_{11}H_{11}O_2NBr_2 = \begin{array}{c} BrHC \text{---} CBr \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Aus Citraconsäure-p-tolylimid und Brom in Eisessig (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 301). — Tafeln (aus Eisessig). F: 84°.

$\alpha\alpha'$ -Dibrom- α -methyl-bernsteinsäure-p-tolylimid, Citradibrombrenzweinsäure-p-tolylimid $C_{11}H_{11}O_2NBr_2 = \begin{array}{c} BrHC \text{---} CBr \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Aus Citraconsäure-p-tolylimid und Brom in Eisessig (F., *J. pr.* [2] 74, 300). — Krystalle (aus Eisessig oder Alkohol). F: 149°.

$\alpha\alpha'$ -Dibrom- α -methyl-bernsteinsäure- α -naphthylimid, Citradibrombrenzweinsäure- α -naphthylimid $C_{15}H_{11}O_2NBr_2 = \begin{array}{c} BrHC \text{---} CBr \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$. Krystallinische Masse (aus Eisessig). F: 161,5–162° (F., *J. pr.* [2] 74, 302).

$\alpha\alpha'$ -Dibrom- α -methyl-bernsteinsäure- β -naphthylimid, Citradibrombrenzweinsäure- β -naphthylimid $C_{15}H_{11}O_2NBr_2 = \begin{array}{c} BrHC \text{---} CBr \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$. Krystalle (aus Eisessig-ester). F: 169,5–170° (F., *J. pr.* [2] 74, 302).

N-Anilino-citradibrombrenzweinsäureimid, N-Phenyl-N'.N'-[$\alpha\alpha'$ -dibrom- α -methyl-succinyl]-hydrasin, $\beta\beta$ -[$\alpha\alpha'$ -Dibrom- α -methyl-succinyl]-phenylhydrasin
 $C_{11}H_{10}O_2N_2Br_2 = \begin{array}{c} BrHC \text{---} CBr \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus N-Anilino-citraconimid und Brom (F., *J. pr.* [2] 74, 309). — Nadelchen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 144°.

5. Dioxo-Verbindungen $C_6H_4O_2N$.

1. **4.5-Dioxo-3-methyl-piperidin** $C_6H_4O_2N = \begin{array}{c} OC \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \quad \quad | \\ H_2C \cdot NH \cdot CH_2 \end{array}$. Eine von JAHNS (*Ar.* 229, 693, 703) so formulierte, als Guvacin bezeichnete Verbindung ist von FREUDENBERG (*B.* 51 [1918], 976) als 1.2.5.6-Tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(3) erkannt worden; ihr N-Methyl-Derivat, von JAHNS als Areacin bezeichnet, ist identisch mit Arecsidin (Syst. No. 3245) (FR., *B.* 51, 978, 1668; vgl. a. HESS, LEIBBRANDT, *B.* 52 [1919], 209).

2. **2.5-Dioxo-3-äthyl-pyrrolidin, Äthylbernsteinsäure-imid** $C_6H_9O_2N =$

$$\begin{array}{c} H_3C-CH-C_2H_5 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$$

$\alpha\alpha'$ -Dibrom- α -äthyl-bernsteinsäure-anil $C_{11}H_{11}O_2NBr_2 =$

$$\begin{array}{c} BrHC-CH_2-CBr \cdot C_2H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \end{array}$$

B. Aus Äthylmaleinsäure-anil und Brom in Chloroform (FICHTER, GOLDHABER, B. 37, 2383). — Nadeln (aus Eisessig). F: 164–165°. — Gibt beim Erhitzen mit Anilin α' -Anilino- α -äthylmaleinsäure-anil (Syst. No. 3237).

3. **2.4-Dioxo-3.3-dimethyl-pyrrolidin, $\alpha\alpha$ -Dimethyl-tetramessäure**
 $C_6H_9O_2N =$

$$\begin{array}{c} OC-CH(CH_3)_2 \\ | \\ H_3C-NH \cdot CO \end{array}$$

B. Durch längere Einw. von überschüssigem alkoholischem Ammoniak oder wäBr. Ammoniumcarbonat-Lösung auf γ -Brom- $\alpha\alpha$ -dimethyl-acetessigsäure-methylester (CONRAD, HOCK, B. 32, 1200). — Krystalle (aus Essigester, Methanol oder Alkohol). F: 144°. Zersetzt sich bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Wasser, Methanol, Alkohol, siedendem Benzol und Essigester, sehr schwer in Äther und Petroläther. — Geht beim Kochen mit verd. Salzsäure, schneller beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 120° in Aminomethyl-isopropyl-eton über. — Die wäBr. Lösung schmeckt schwach bitter.

2-Oxo-4-oximino-3.3-dimethyl-pyrrolidin $C_6H_9O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} HO \cdot N : C-CH(CH_3)_2 \\ | \\ H_3C-NH \cdot CO \end{array}$$
 B.

Durch Erwärmen von 2.4-Dioxo-3.3-dimethyl-pyrrolidin mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumdicarbonat in wäBr. Lösung (CONRAD, HOCK, B. 32, 1201). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230°.

2-Oxo-4-phenylhydrazono-3.3-dimethyl-pyrrolidin $C_{11}H_{13}ON_2 =$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C-CH(CH_3)_2 \\ | \\ H_3C-NH \cdot CO \end{array}$$
 B. Aus 2.4-Dioxo-3.3-dimethyl-pyrrolidin und Phenylhydrazin in eisigsaurer Lösung (CONRAD, HOCK, B. 32, 1201). — Prismen (aus Methanol). F: 168°.

1-Phenyl-2.4-dioxo-3.3-dimethyl-pyrrolidin $C_{11}H_{13}O_2N =$

$$\begin{array}{c} OC-CH(CH_3)_2 \\ | \\ H_3C-N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$

B. Bei der Einw. von Anilin auf $\alpha\alpha$ -Dimethyl- γ -cyan-acetessigsäure-methylester bei 140° bis 150° (CONRAD, GAST, B. 32, 139; C., HOCK, B. 32, 1207). Aus γ -Anilino- $\alpha\alpha$ -dimethyl-acetessigsäure-methylester beim Erhitzen auf 160–180° oder beim Kochen mit verd. Salzsäure (C., H., B. 32, 1206). — Krystalle. F: 104°. Kp: 315–316°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Chloroform, Essigester und siedendem Alkohol.

1-Phenyl-2-oxo-4-oximino-3.3-dimethyl-pyrrolidin $C_{11}H_{13}O_2N_2 =$

$$\begin{array}{c} HO \cdot N : C-CH(CH_3)_2 \\ | \\ H_3C-N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$
 B. Aus der vorangehenden Verbindung und Hydroxylamin-hydrochlorid unter Zusatz von Natriumdicarbonat in heißer, wäBrig-alkoholischer Lösung (CONRAD, HOCK, B. 32, 1207). — Prismen. F: 168°.

1-Phenyl-2-oxo-4-phenylhydrazono-3.3-dimethyl-pyrrolidin $C_{16}H_{15}ON_2 =$

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C-CH(CH_3)_2 \\ | \\ H_3C-N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$
 B. Aus 1-Phenyl-2.4-dioxo-3.3-dimethyl-pyrrolidin und Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (CONRAD, HOCK, B. 32, 1207). — Blättchen aus Alkohol. Färbt sich von 180° an gelb. F: 196°.

1-[2-Methoxy-phenyl]-2.4-dioxo-3.3-dimethyl-pyrrolidin $C_{13}H_{15}O_2N =$

$$\begin{array}{c} OC-CH(CH_3)_2 \\ | \\ H_3C-N(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$$
 B. Man läßt auf eine äther. Lösung von γ -Brom- $\alpha\alpha$ -dimethyl-acetessigsäure-methylester o-Anisidin längere Zeit einwirken und erhitzt das Reaktionsprodukt auf 160–180° oder kocht es mit verd. Salzsäure (CONRAD, HOCK, B. 32, 1207). — Krystalle. F: 132°.

1-[4-Äthoxy-phenyl]-2.4-dioxo-3.3-dimethyl-pyrrolidin $C_{14}H_{17}O_2N =$

$$\begin{array}{c} OC-CH(CH_3)_2 \\ | \\ H_3C-N(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO \end{array}$$
 B. Aus γ -Brom- $\alpha\alpha$ -dimethyl-acetessigsäure-methylester und p-Phenetidin analog der vorangehenden Verbindung (CONRAD, HOCK, B. 32, 1208). — Krystallinisch. F: 130°.

4. **2,5-Dioxo-3,3-dimethyl-pyrrolidin, α,α -Dimethyl-bernsteinsäureimid** $C_6H_9O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Neben Dimethylmalonsäuremonoamid bei der

Einw. von Kaliumpermanganat auf 2,4,4-Trimethyl-pyrrolidon-(5)-carbonsäure-(2) in schwefelsaurer Lösung (PINNER, B. 14, 1075; 15, 580, 583). Durch Erhitzen von α,α -Dimethyl- α' -cyan-bernsteinsäure auf ca. 123° (BLAISE, C. r. 126, 677). Durch Sättigen von geschmolzenem [α,α -Dimethyl-bernsteinsäure]-anhydrid mit Ammoniak (LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 205). — Blättchen (aus Wasser). Monoklin (L., E.). F: 106° (L., E.; B.), 105—107° (P., B. 14, 1075). Beginnt bei 60° zu sublimieren, ist unzerstört destillierbar (P., B. 14, 1075). Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther (P., B. 14, 1076; L., E.). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge α,α -Dimethyl-bernsteinsäure (P., B. 15, 582). — $KC_6H_9O_2N + 2,5H_2O$. Prismen (P., B. 15, 582). Gibt bei 100° 1 Mol, bei 135—140° den Rest des Krystallwassers ab. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-anil $C_{11}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 299) durch Erhitzen auf 200—210° (PERKIN, Soc. 73, 943; BEHAL, C. r. 121, 216, 466; AUWERS, A. 292, 186) oder durch Behandeln mit Acetylchlorid (AU., A. 309, 330; KERP, B. 30, 617). — Krystalle (aus Petroläther), Nadeln (aus Alkohol). F: 84—86° (AU.), 85—86° (K.), 86° (B.), 87° (P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin (AU., A. 292, 186). — Liefert beim Kochen mit Barytwasser α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-monoanilid zurück (AU., A. 309, 331). Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf 60—70° erhält man 1-Phenyl-4,4,5,5-tetrachlor-3,3-dimethyl-pyrrolidon-(2) (ANSCHÜTZ, SCHROETER, A. 295, 68).

α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-o-tolylimid $C_{13}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Durch Erwärmen von α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-mono-o-toluidid mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (KERP, B. 30, 617). — Krystalle. F: 58—59°. Kp₁₂: 108°.

α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-p-tolylimid $C_{13}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Aus α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (AUWERS, A. 292, 186) oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid (KERP, B. 30, 617; AU., A. 309, 331). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 113° (AU., A. 309, 331), 112—113° (K.). Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Ligroin (AU., A. 292, 186).

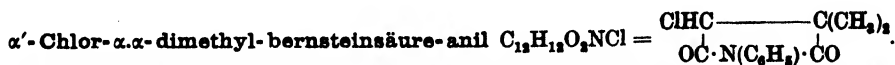
α,α -Dimethyl-bernsteinsäure- α -naphthylimid $C_{18}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$. B. Durch Erwärmen von α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-mono- α -naphthylamid mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (KERP, B. 30, 617). — Nadeln. F: 135—136°.

α,α -Dimethyl-bernsteinsäure- β -naphthylimid $C_{18}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen von α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-mono- β -naphthylamid über den Schmelzpunkt (AUWERS, A. 292, 187) oder mit Acetylchlorid auf dem Wasserbad (KERP, B. 30, 617). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148° (AU.), 149—150° (K.). Leicht löslich in Alkohol (AU.).

α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-[4-äthoxy-anil], asymm. Dimethylpyrantin $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen äquivalenter Mengen α,α -Dimethyl-bernsteinsäure und p-Phenetidin (GILBODY, SPRANKLING, Soc. 81, 796). Durch Erhitzen von α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-mono-p-phenetidid auf 180° (G., Sp.). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 73°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser. Löslichkeit in Natriumchlorid-Lösung: G., Sp. — Geschwindigkeit der Reaktion mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge bei 25°: G., Sp.

N-Anilino- $[\alpha,\alpha$ -dimethyl-bernsteinsäure-imid], N-Phenyl-N'-N'- $[\alpha,\alpha$ -dimethyl-succinyl]-hydrazin, β,β - $[\alpha,\alpha$ -Dimethyl-succinyl]-phenylhydrazin $C_{15}H_{17}O_2N_3 = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen molekularer Mengen α,α -Dimethyl-bernsteinsäure-anhydrid und Phenylhydrazin auf 140° (LEVY, ENGLÄNDER, A. 242, 203). — Tafeln

(aus Alkohol). Monoklin (LE ROYER). F: 131—132°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Chloroform. — Gibt mit salpetriger Säure Krystalle vom Schmelzpunkt 75—76°.



B. Aus 1-Phenyl-4.5-dichlor-3.3-dimethyl-4'-pyrrolon-(2) (S. 257) beim Aufbewahren an feuchter Luft, besser beim Erwärmen mit Eisessig (ANSCHÜTZ, SCHROETER, A. 295, 75). — Nadeln. F: 163°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig.

α',α' -Dichlor- α,α -dimethyl-bernsteinsäure-anil $C_{11}H_{11}O_2NCl_2 = \begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{C} \text{---} \text{C(CH}_3)_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N(C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$ B. Aus 1-Phenyl-4.4.5.5-tetrachlor-3.3-dimethyl-pyrrolidon-(2) beim Aufbewahren an feuchter Luft sowie bei der Einw. von wasserhaltigen Lösungsmitteln oder von wasserfreiem Methanol, Alkohol oder Benzylalkohol (ANSCHÜTZ, SCHROETER, A. 295, 69, 71). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114°. Kp₁₀: 179—180,2°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — Reagiert mit Barytwasser bei 100° sowie beim Erhitzen mit wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Salzsäure nicht. Einw. von alkoh. Kalilauge: A., SCH.

1-Phenyl-4.4-dichlor-5.5-diphenoxy-2-oxo-3.3-dimethyl-pyrrolidin, [α',α' -Dichlor- α,α -dimethyl-bernsteinsäure-anil]- α' -mono-diphenylacetal $C_{24}H_{21}O_3NCl_2 = \begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{C} \text{---} \text{C(CH}_3)_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C(C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{N(C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$ B. Durch Erhitzen von 1-Phenyl-4.4.5.5-tetrachlor-3.3-dimethyl-pyrrolidon-(2) mit Phenol in Xylol auf 120—125° (ANSCHÜTZ, SCHROETER, A. 295, 71). — Benzolhaltige Krystalle (aus Benzol). F: 156—157°. Gibt das Krystallbenzol an der Luft teilweise, bei 100° vollständig ab.

1-Phenyl-4.4-dichlor-2-oxo-5-phenylimino-3.3-dimethyl-pyrrolidin, α' -Anil des α',α' -Dichlor- α,α -dimethyl-bernsteinsäure-anils $C_{19}H_{15}ON_2Cl_2 = \begin{array}{c} \text{Cl}_2\text{C} \text{---} \text{C(CH}_3)_2 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N(C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$ B. Durch mehrtägige Einw. von 4 Mol Anilin auf 1 Mol 1-Phenyl-4.4.5.5-tetrachlor-3.3-dimethyl-pyrrolidon-(2) in Chloroform (ANSCHÜTZ, SCHROETER, A. 295, 72). — Prismen (aus Aceton). F: 129°.

5. 2.5-Dioxo-3.4-dimethyl-pyrrolidin, α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure-imid $C_6H_5O_2N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$

a) Imid der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure $C_6H_5O_2N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ B. Durch Erhitzen des Diäthylesters der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120° (BISCHOFF, VOIT, B. 23, 642). — Krystalle (aus Benzol). F: 78°. — Gibt beim Kochen mit Kalilauge hochschmelzende α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure.

Anil der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N(C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$ B. Ein durch fraktionierte Krystallisation nicht trennbares Gemisch (F: 126° bzw. 126—127°) mit dem Anil der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure (S. 389) erhält man beim Erhitzen von hochschmelzender α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure mit 2 Mol Anilin (BISCHOFF, VOIT, B. 23, 643) sowie bei kurzem Erhitzen des Monoanilids der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 299) auf 170° bis 180° (AUWERS, OSWALD, THORPE, A. 285, 230).

p-Tolylimid der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N(C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$ B. Beim Erhitzen von hochschmelzender α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure mit p-Toluidin (AUWERS, OSWALD, THORPE, A. 285, 231). Durch kurzes Erhitzen des Mono-p-toluidids der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure über seinen Schmelzpunkt (AU., O., TH.; AU., A. 309, 331). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120—121° (AU.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser (AU., O., TH.). — Gibt beim Kochen mit Barytwasser das Mono-p-toluidid

der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure; mit wässriger oder alkoholischer Natronlauge entstehen außerdem geringe Mengen Mono-*p*-toluidid der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure (AU.).

β - Naphthylimid der hochschmelzenden α,α' - Dimethyl - bernsteinsäure

$C_{18}H_{18}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen des Mono- β -naphthyl-amids der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure (AUWERS, OSWALD, THORPE, A. 285, 232). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (rasch erhitzt), schmilzt bei langsamem Erhitzen von 195° an unscharf. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Eisessig und Benzol, sehr schwer löslich in Äther, Ligroin und Wasser.

4-Äthoxy-anil der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure, „trans“-

symm.-Dimethylpyrantin $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen des Mono-*p*-phenetidids der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure auf 190—195° (GILBODY, SPRANKLING, Soc. 81, 798). — Ist vielleicht durch „cis“-symm.-Dimethylpyrantin verunreinigt. Nadeln (aus Alkohol). F: 104—105°.

b) **Imid der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure** $C_6H_8O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Aus dem Ammoniumsalz der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure beim Erhitzen im Ammoniak-Strom (ZELINSKY, KRAPIWIN, B. 22, 650) oder bei der trocknen Destillation (BISCHOFF, VOIT, B. 23, 642). — Prismen (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Benzol), Tafeln (aus Wasser oder Äther). F: 109—110° (Z., K.), 106° (B., V.). Kp: ca. 300° (B., V.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin (B., V.). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge niedrigschmelzende α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure (B., V.).

Anil der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure $C_{13}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen von niedrigschmelzender α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure mit 2 Mol Anilin (BISCHOFF, VOIT, B. 23, 643). Aus dem Monoanilid der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure durch kurzes Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit heißer Salzsäure (AUWERS, OSWALD, THORPE, A. 285, 233). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (B., V.; AU., O., TH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Wasser (B., V.).

***p*-Tolylimid der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure** $C_{13}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Aus dem Mono-*p*-toluidid der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (AUWERS, OSWALD, THORPE, A. 285, 233) oder beim Versetzen seiner alkal. Lösung mit Salzsäure in der Wärme (AUWERS, A. 309, 331). Aus den Mono-*p*-toluididen der beiden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäuren beim Behandeln mit Acetylchlorid (AU.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (AU., O., TH.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Ligroin und Wasser. — Geht beim Kochen mit 20%iger wässriger oder alkoholischer Natronlauge in das Mono-*p*-toluidid der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure über, beim Kochen mit Barytwasser erhält man dagegen vorwiegend das Mono-*p*-toluidid der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure (AU.).

β - Naphthylimid der niedrigschmelzenden α,α' - Dimethyl - bernsteinsäure

$C_{18}H_{18}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen des Mono- β -naphthylamids der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure (AUWERS, OSWALD, THORPE, A. 285, 234). Aus dem Mono- β -naphthylamid der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure durch Behandeln mit Acetylchlorid (AU., A. 309, 334). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 220° (AU., O., TH.). Sehr schwer löslich in Äther und Wasser, schwer in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig, leicht in Benzol und Chloroform (AU., O., TH.). — Liefert beim Kochen mit 33%iger wässriger Natronlauge oder mit 10%iger alkoholischer Natronlauge vorwiegend das Mono- β -naphthylamid der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure (AU.).

4-Äthoxy-anil der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure, „cis“-
symm.-Dimethylpyrantin $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO \end{array}$ B. Durch Erhitzen des Mono-p-phenetidids der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-bernsteinsäure auf ca. 180° (GILBODY, SPRANKLING, Soc. 81, 797). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser. Löslichkeit in Natriumchlorid-Lösung: G., Sp. — Geschwindigkeit der Umsetzung mit wäBrig-alkoholischer Natronlauge bei 25°: G., Sp.

6. Dioxo-Verbindungen $C_7H_{11}O_2N$.

1. 2.6-Dioxo-3-äthyl-piperidin, α -Äthyl-glutarsäure-imid $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$

α -Äthyl-glutarsäure-p-tolylimid $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \text{---} CH \cdot C_6H_5 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$ B. Aus den beiden α -Äthyl-glutarsäure-mono-p-toluididen (Bd. XII, S. 935) durch kurzes Erhitzen (AUWERS, A. 292, 216). — Faserartige Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 94—95°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther, schwer in Ligroin.

α -Äthyl-glutarsäure- β -naphthylimid $C_{17}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \text{---} CH \cdot C_{10}H_7 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$ B. Aus den beiden α -Äthyl-glutarsäure-mono- β -naphthylamiden (Bd. XII, S. 1290) durch rasches Erhitzen (AUWERS, A. 292, 216). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127,5°. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin.

2. 2.6-Dioxo-3.3-dimethyl-piperidin, α,α -Dimethyl-glutarsäure-imid
 $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ B. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in geschmolzenes α,α -Dimethyl-glutarsäure-anhydrid (Bd. XVII, S. 418) (BLAISE, Bl. [3] 21, 628). — Nadeln (aus Wasser). F: 160°. Kp: 262—265°.

α,α -Dimethyl-glutarsäure-anil $C_{13}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH_2 \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ B. Bei der Destillation von α,α -Dimethyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 300) (TIEMANN, B. 30, 255; BLAISE, Bl. [3] 29, 1038). — Krystalle (aus Ligroin). F: 121° (T.), 120° (B.).

3. 2.6-Dioxo-3.4-dimethyl-piperidin, α,β -Dimethyl-glutarsäure-imid
 $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CH_3) \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \text{---} NH \text{---} CO \end{array}$ B. Aus α,β -Dimethyl- α -cyan-glutarsäure durch Erhitzen mit konz. Salzsäure (THORPE, YOUNG, Soc. 83, 356). Beim Einleiten von Ammoniak in α,β -Dimethyl-glutarsäure-anhydrid (Bd. XVII, S. 419) (BLAISE, Bl. [3] 29, 333). — Nadeln (aus Wasser). F: 113° (TH., Y.), 108° (B.). — $AgC_7H_{10}O_2N$. Nadeln. Schwärzt sich schnell am Licht (TH., Y.).

4. 2.6-Dioxo-3.5-dimethyl-piperidin, α,α' -Dimethyl-glutarsäure-imid
 $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ B. Man verdampft eine neutrale Lösung des Ammoniumsalses der hochschmelzenden α,α' -Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 681) zur Trockne und erhitzt dann längere Zeit im Rohr auf 230° (AUWERS, THORPE, A. 285, 339). — Nadeln (aus Wasser). F: 173—174°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

α,α' -Dimethyl-glutarsäure-p-tolylimid $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \text{---} CH_2 \text{---} CH \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$ B. Bei kurzem Kochen von 1 Mol hoch- oder niedrigschmelzender α,α' -Dimethyl-glutarsäure mit 1 Mol p-Toluidin (AUWERS, SINGHOF, A. 292, 199). Aus dem Mono-p-toluidid der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-glutarsäure (Bd. XII, S. 936) bei kurzem Kochen für sich oder bei gelindem Digerieren mit Acetylchlorid (AU., S.). — Prismen oder Rhomben (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Äther, Aceton, Essigester und Chloroform, sehr schwer in Ligroin. — Alkoh. Kalilauge liefert das Mono-p-toluidid der niedrigschmelzenden α,α' -Dimethyl-glutarsäure.

α,α' -Dimethyl-glutarsäure- α -naphthylimid $C_{17}H_{17}O_2N =$
 $CH_3 \cdot HC-CH_2-CH \cdot CH_3 \cdot$ Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, A. 443 [1925], 312. — B. Durch

$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$
kurzes Kochen des α,α' -Dimethyl-glutarsäure- α -naphthylamids (AUWERS, OSWALD, THORPE, A. 285, 238). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204–205° (v. AU., A. 443, 312).

5. 2,6-Dioxo-4,4-dimethyl-piperidin, β,β -Dimethyl-glutarsäure-imid
 $C_7H_{11}O_2N =$
 $H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot$
 $OC-NH-CO$ B. Beim Erhitzen von β,β -Dimethyl- α -cyan-glutarsäure-diäthylester (Bd. II, S. 829) mit methylalkoholischer Kalilauge und Kochen der entstandenen (nicht näher beschriebenen) β,β -Dimethyl- α -cyan-glutarsäure mit konz. Salzsäure (PERKIN, THORPE, Soc. 75, 53). Beim Kochen von β,β -Dimethyl- α -cyan-glutarsäure-monoäthylester (Bd. II, S. 829) mit konz. Salzsäure (P., TH., Soc. 75, 53). — Nadeln (aus Wasser). F: 144°. Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° β,β -Dimethyl-glutarsäure (Bd. II, S. 684).

β,β -Dimethyl-glutarsäure-anil $C_{13}H_{15}O_2N =$
 $H_2C \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ B. Bei 10 Min. langem Kochen von β,β -Dimethyl-glutarsäure-monoanilid (PERKIN, Soc. 69, 1476). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 156–157°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser und Petroläther.

6. 2,5-Dioxo-3-propyl-pyrrolidin, Propylbernsteinsäure-imid
 $C_7H_{11}O_2N =$
 $H_2C-CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \cdot$
 $OC \cdot NH \cdot CO$

Propylbernsteinsäure-anil $C_{13}H_{15}O_2N =$
 $H_2C-CH \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \cdot$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ B. Durch Erhitzen von Propylbernsteinsäure-monoanilid auf 180–200° (LOOQUIN, Bl. [4] 5, 1073). — Krystalle (aus Alkohol + Petroläther). F: 83°.

7. 4,5-Dioxo-2-isopropyl-pyrrolidin $C_7H_{11}O_2N =$
 $OC-CH_2 \cdot$
 $OC \cdot NH \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2$
1-Phenyl-5-oxo-4-phenylimino-2-isopropyl-pyrrolidin $C_{15}H_{19}ON_2 =$
 $C_6H_5 \cdot N : C-CH_2 \cdot$ Zur Konstitution vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, M.

$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2$
20, 487; SIMON, CONDUCHÉ, A. 44, [8] 12, 17; BOESCHE, B. 41, 3886. — B. Beim Erwärmen von Anilin, Isobutyraldehyd und Brentraubensäure in Alkohol auf dem Wasserbad, neben 2-Isopropyl-quinolin-carbonsäure-(4) (DOEBNER, A. 242, 274). — Nadeln (aus Eisessig). F: 222°; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Alkalilösungen und verd. Säuren; bei längerem Erhitzen mit konz. Säuren wird Anilin abgespalten (D.).

8. 2,5-Dioxo-3-isopropyl-pyrrolidin, Isopropylbernsteinsäure-imid
 $C_7H_{11}O_2N =$
 $H_2C-CH \cdot CH(CH_3)_2 \cdot$
 $OC \cdot NH \cdot CO$ B. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der inaktiven Isopropylbernsteinsäure im Ammoniakstrom (ROSER, A. 220, 276). — Nadeln (aus Äther und Petroläther). F: 60°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.

Isopropylbernsteinsäure-anil $C_{13}H_{15}O_2N =$
 $H_2C-CH \cdot CH(CH_3)_2 \cdot$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ B. Aus dem Monoanilid der Isopropylbernsteinsäure beim Erhitzen für sich (AUWERS, MAYER, A. 309, 329; SEMMLER, B. 36, 1751) oder beim Behandeln mit Acetylchlorid (AU., M.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 88° (S.), 91–92° (AU., M.), 95–96° (BLAISE, C. r. 124, 90). Leicht löslich außer in Ligroin (AU., M.). — Giebt beim Kochen mit Barytwasser wahrscheinlich ein Gemisch der beiden strukturisomeren Isopropylbernsteinsäure-monoanilide (AU., M.).

Isopropylbernsteinsäure-p-tolylimid $C_{14}H_{17}O_2N =$
 $H_2C-CH \cdot CH(CH_3)_2 \cdot$
 $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO$ B. Beim Erhitzen des Isopropylbernsteinsäure-mono-p-toluidids vom Schmelzpunkt 143° bis 144° (Bd. XII, S. 936) für sich oder mit Acetylchlorid (AUWERS, MAYER, A. 309, 329). —

Nadeln (aus Ligroin). F: 139–140°. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser Isopropylbernsteinsäure-mono-p-toluidid vom Schmelzpunkt 152–154°.

Isopropylbernsteinsäure- β -naphthylimid $C_{17}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \text{-----} CH \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$

B. Aus Isopropylbernsteinsäure-mono- β -naphthylamid (Bd. XII, S. 1290) analog der vorhergehenden Verbindung (Av., M., A. 309, 330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132–132,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Ligroin.

Isopropylbernsteinsäure - [4-äthoxy-anil], Isopropylpyrantin $C_{15}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \text{-----} CH \cdot CH(CH_3)_2 \\ | \\ OC \cdot N(C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus Isopropylbernsteinsäure und Phenetidin bei 160–180° oder aus Isopropylbernsteinsäure-mono-p-phenetidid bei ca. 180° (GILBODY, SPANKLING, Soc. 81, 793, 801). — Nadeln (aus Alkohol). F: 98–99°. Schwer löslich in heißem Wasser. Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 25°: G., Sp.

9. 5,2'-Dioxo-2-methyl-2-äthyl-pyrrolidin, 2-Methyl-2-acetyl-pyrrolidon-(5) $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \text{-----} CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$

1-Benzyl-2-methyl-2-acetyl-pyrrolidon-(5) $C_{11}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \text{-----} CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$. B. Beim Kochen einer Benzol-Lösung von 1-Benzyl-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) mit einer äther. Lösung von Methylmagnesiumjodid und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser und verd. Salzsäure (KÜHLING, FRANK, B. 42, 3956). — Prismen. F: 67–68°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich.

Oxim $C_{11}H_{19}O_2N_2 = \begin{array}{c} H_3C \text{-----} CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot OH \end{array}$. B. Beim Kochen von 1-Benzyl-2-methyl-2-acetyl-pyrrolidon-(5) mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Natronlauge in wäßrig-alkoholischer Lösung (K., F., B. 42, 3956). — Nadeln (aus Ligroin + Benzol). F: 141°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Äther, Eisessig, Alkohol und Benzol, leicht löslich in Aceton.

10. 2,5-Dioxo-3-methyl-3-äthyl-pyrrolidin, α -Methyl- α -äthyl-bernsteinsäure-imid $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \text{-----} C(CH_3) \cdot C_2H_5 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$

α -Methyl- α -äthyl-bernsteinsäure-anil $C_{13}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \text{-----} C(CH_3) \cdot C_2H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erwärmen von α -Methyl- α -äthyl-bernsteinsäure-monoanilid mit Acetylchlorid (AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 176). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 60–61°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

α -Methyl- α -äthyl-bernsteinsäure-p-tolylimid $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \text{-----} C(CH_3) \cdot C_2H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erwärmen von α -Methyl- α -äthyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid mit Acetylchlorid (Av., F., A. 298, 176). — Nadeln (aus Ligroin). F: 64° bis 65°. Leicht löslich in allen organischen Mitteln, mäßig in Ligroin.

α -Methyl- α -äthyl-bernsteinsäure- β -naphthylimid $C_{17}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \text{-----} C(CH_3) \cdot C_2H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$. B. Aus α -Methyl- α -äthyl-bernsteinsäure-mono- β -naphthylamid durch Erwärmen mit Acetylchlorid (Av., F., A. 298, 176). — Nadeln (aus Petroläther + wenig Benzol). F: 96–97°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

11. 2,5-Dioxo-3-methyl-4-äthyl-pyrrolidin, α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure-imid $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot HC \text{-----} CH \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$

a) Imid der hochschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure $C_7H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot HC \text{-----} CH \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$

Anil der hochschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure $C_{13}H_{15}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen des Monoanilids der hochschmelzender.

$OC \cdot N(C_2H_5) \cdot CO$
 α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt (AUWERS, MAYER, A. 309, 335). — Nadeln (aus Petroläther). F: 76—77°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer Ligroin und Petroläther.

p-Tolylimid der hochschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure
 $C_{14}H_{17}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen des Mono-p-toluidids der

$OC \cdot N(C_2H_5 \cdot CH_3) \cdot CO$
hochschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure über den Schmelzpunkt (AU., M.). — F: 87—88,5°. Wird beim Kochen mit Barytwasser und wäbriger Natronlauge fast ausschließlich in das Mono-p-toluidid der hochschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure übergeführt; beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entsteht überwiegend das Mono-p-toluidid der niedrigschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure. Liefert bei mehrstündigem Erhitzen mit verd. Salzsäure hochschmelzende α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure.

β -Naphthylimid der hochschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure
 $C_{17}H_{17}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3$. B. Aus dem Mono- β -naphthylamid der hochschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (AU., M., A. 309, 338). — Prismen (aus Ligroin). F: 148—150°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin.

b) **Imid der niedrigschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure**
 $C_7H_{11}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3$
 $OC \cdot NH \cdot CO$

Anil der niedrigschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure $C_{13}H_{15}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3$. B. Aus den Monoaniliden der hoch- oder niedrigschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure beim Behandeln mit Acetylchlorid (AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 164, 165). — Krystalle (aus Ligroin). F: 103—104°. Leicht löslich außer in Ligroin.

p-Tolylimid der niedrigschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure
 $C_{14}H_{17}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3$. B. Aus den Mono-p-toluididen der hoch- oder niedrigschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure beim Behandeln mit Acetylchlorid (AUWERS, FRITZWEILER, A. 298, 163, 165). — Nadeln (aus Ligroin). F: 109—110°; leicht löslich in Chloroform, Benzol und Essigester, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Ligroin und Wasser (AU., F.). — Wird durch Kochen mit Barytwasser, mit verdünnter wäbriger oder alkoholischer Natronlauge in das Mono-p-toluidid der niedrigschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure übergeführt; beim Erhitzen mit verd. Salzsäure entsteht die niedrigschmelzende α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure (AU., MAYER, A. 309, 337).

β -Naphthylimid der niedrigschmelzenden α -Methyl- α' -äthyl-bernsteinsäure
 $C_{17}H_{17}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°; leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, Ligroin, Petroläther und Wasser (AU., FRITZWEILER, A. 298, 166).

12. **2.5-Dioxo-3.3.4-trimethyl-pyrrolidin, Trimethylbernsteinsäureimid** $C_7H_{11}O_2N =$
 $CH_3 \cdot HC \text{---} C(CH_3)_2$
 $OC \cdot NH \cdot CO$

a) **Imid der rechtsdrehenden Trimethylbernsteinsäure** $C_7H_{11}O_2N =$
 $CH_3 \cdot HC \text{---} C(CH_3)_2$
 $OC \cdot NH \cdot CO$

Anil der rechtsdrehenden Trimethylbernsteinsäure $C_{13}H_{15}O_2N =$
 $CH_3 \cdot HC \text{---} C(CH_3)_2$. B. Neben anderen Produkten in geringer Menge bei der Einw. von Acetylchlorid auf d-Trimethylbernsteinsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Anilin in Benzol (PAOLINI, G. 30 II, 509). — Krystalle. Schmilzt bei 130—135°. Links-drehend.

b) *Imid der linksdrehenden Trimethylbernsteinsäure* $C_7H_{11}O_2N$ =

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$$

Anil der linksdrehenden Trimethylbernsteinsäure $C_{13}H_{15}O_2N$ =

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$
 B. Analog dem Anil der rechtsdrehenden Trimethylbernsteinsäure aus l-Trimethylbernsteinsäure (PAOLINI, G. 30 II, 509, 510). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140°. Rechtsdrehend.

c) *Imid der inakt. Trimethylbernsteinsäure* $C_7H_{11}O_2N$ =

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$$
 B. Man löst dl-Trimethylbernsteinsäure in überschüssigem Ammoniak, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf 230° (AUWERS, OSWALD, A. 285, 307). — Nadeln (aus Wasser). F: 121°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Anil der inakt. Trimethylbernsteinsäure $C_{13}H_{15}O_2N$ =

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$

B. Beim kurzen Kochen von dl-Trimethylbernsteinsäure mit überschüssigem Anilin (AUWERS, OSWALD, THORPE, A. 285, 234). Beim Erhitzen von Trimethylbernsteinsäure-monoanilid (AU., O., TH.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Wasser und Ligroin.

p-Tolylimid der inakt. Trimethylbernsteinsäure $C_{14}H_{17}O_2N$ =

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$$
 B. Durch Aufkochen von dl-Trimethylbernsteinsäure mit p-Toluidin (AUWERS, OSWALD, THORPE, A. 285, 235). Durch Erhitzen von Trimethylbernsteinsäure-mono-p-toluidid über den Schmelzpunkt (AU., O., TH.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 117°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Wasser und Ligroin.

β -Naphthylimid der inakt. Trimethylbernsteinsäure $C_{17}H_{17}O_2N$ =

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$$
 B. Analog der vorhergehenden Verbindung aus dl-Trimethylbernsteinsäure und aus Trimethylbernsteinsäure-mono- β -naphthylamid (AU., O., TH.). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer Ligroin und Wasser.

4-Äthoxy-anil der inakt. Trimethylbernsteinsäure, Trimethylpyrantin
 $C_{13}H_{19}O_2N$ =

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC - C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO \end{array}$$
 B. Beim Erhitzen von dl-Trimethylbernsteinsäure mit p-Phenetidin (GILBODY, SPRANKLING, Soc. 81, 799). Aus Trimethylbernsteinsäure-mono-p-phenetidid bei 180° oder beim Aufbewahren in verd. Natronlauge (G., Sp.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87–88°. Fast unlöslich in heißem Wasser. Geschwindigkeit der Zersetzung durch wäßrig-alkoholische Natronlauge bei 25°: G., Sp.

7. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{13}O_2N$.

1. 2.6-Dioxo-4-isopropyl-piperidin, β -Isopropyl-glutarsäure-imid
 $C_8H_{13}O_2N$ =

$$\begin{array}{c} H_3C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \\ | \quad \quad | \\ OC - NH - CO \end{array}$$
 B. Man behandelt β -Isopropyl- α -cyan-glutarsäurediäthylester (Bd. II, S. 836) mit methylalkoholischer Kalilauge und kocht das hierbei erhaltene Kaliumsalz mit konz. Salzsäure (HOWLES, THORPE, Chem. N. 79, 223; H., TH., UDALL, Soc. 77, 943). — Platten (aus Wasser). F: 120° (H., TH.). — $AgC_8H_{13}O_2N$. Krystallinischer Niederschlag (H., TH., U.).

2. 5.6-Dioxo-2.2.4-trimethyl-piperidin bzw. 5-Oxy-6-oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_8H_{13}O_2N$ =

$$\begin{array}{c} OC \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \quad \quad | \\ OC - NH - C(CH_3)_2 \end{array}$$
 bzw.

$$\begin{array}{c} HO \cdot C \cdot C(CH_3) \cdot CH_2 \\ | \quad \quad | \\ OC - NH - C(CH_3)_2 \end{array}$$
 B. Aus 6-Oxo-5-imino-2.2.4-trimethyl-piperidin beim Stehenlassen seiner konzentrierten wäßrigen Lösung über Schwefelsäure, beim Erhitzen seiner salzsauren

Lösung oder bei der Einw. von Natriumnitrit auf seine schwefelsaure Lösung (PICCINI, *Atti Accad. Torino* 43, 898, 907). — Blättchen (aus Wasser). F: 143°; flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol in der Wärme, in Aceton in der Kälte, schwer in Äther; die wäBr. Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blau gefärbt; Zusatz von wenig konz. Salzsäure bewirkt Farbumschlag über Olivgrün nach Gelb; durch Verdünnen mit Wasser entsteht wieder Blaufärbung (P., *Atti Accad. Torino* 43, 907). — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte (P., *Atti Accad. Torino* 43, 908). Liefert beim Aufbewahren mit alkoh. Ammoniak bei 25° 6-Oxo-5-imino-2.2.4-trimethyl-piperidin (P., B. 42, 3224).

6-Oxo-5-imino-2.2.4-trimethyl-piperidin bzw. 6-Oxo-5-amino-2.2.4-trimethyl-
 $\text{HN}:\text{C}:\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2$

1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON}_2 = \text{OC}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$ bzw.

$\text{H}_2\text{N}:\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2$

$\text{OC}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2$. B. Aus 5.6-Dioxo-2.2.4-trimethyl-piperidin und alkoh. Ammoniak bei 25° (PICCINI, B. 42, 3224). Aus 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-amid (Syst. No. 3366) und Kaliumhypobromit-Lösung (P., *Atti Accad. Torino* 43, 895). — Krystalle (aus Benzol). Ist gegen Licht unbeständig; F: 130—131°; sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer in Äther und Petroläther; schwer löslich in konz. Alkalilauge; die wäBr. Lösung reagiert stark alkalisch (P., *Atti Accad. Torino* 43, 895). — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme, Silbernitrat-Lösung langsam in der Kälte (P., *Atti Accad. Torino* 43, 897). Umwandlung in 5.6-Dioxo-2.2.4-trimethyl-piperidin in wäBriger und salzsaurer Lösung: P., B. 42, 3222. — $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ON}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$. Prismen. F: 235° (P., *Atti Accad. Torino* 43, 897; B. 42, 3224).

5.6-Dioxo-1.2.2.4-tetramethyl-piperidin bzw. 5-Oxy-6-oxo-1.2.2.4-tetramethyl-

1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N} = \text{OC}:\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2$ bzw. $\text{HO}:\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2$
 $\text{OC}:\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $\text{OC}:\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$

Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (PICCINI, *Atti Accad. Torino* 43, 910). — B. Analog 5.6-Dioxo-2.2.4-trimethyl-piperidin (P., *Atti Accad. Torino* 43, 898, 909). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 95°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in Äther und Wasser. Die wäBr. Lösung wird durch wenig Eisenchlorid violett, durch viel Eisenchlorid blau gefärbt; auf Zusatz von konz. Salzsäure schlägt die Farbe über Blaugrün nach Olivgrün um. — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung in der Wärme.

6-Oxo-5-imino-1.2.2.4-tetramethyl-piperidin bzw. 6-Oxo-5-amino-1.2.2.4-

tetramethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2 = \text{HN}:\text{C}:\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2$ bzw.
 $\text{OC}:\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$

$\text{H}_2\text{N}:\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2$

$\text{OC}:\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (PICCINI, *Atti Accad. Torino* 43, 902). — B. Bei der Einw. von Kaliumhypobromit-Lösung auf eine wäBr. Suspension von 6-Oxo-1.2.2.4-tetramethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(5)-amid (PICCINI, *Atti Accad. Torino* 43, 900). — Prismen (aus verdunstendem Äther). Ist sehr hygroskopisch; F: 60—61°; sehr leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer in Petroläther; schwer löslich in konz. Alkalilauge (P., *Atti Accad. Torino* 43, 901). — Umwandlung in 5.6-Dioxo-1.2.2.4-tetramethyl-piperidin in wäBriger und salzsaurer Lösung: P., B. 42, 3222. — $2\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$. F: 196° bis 197° (P., *Atti Accad. Torino* 43, 903).

3. 2.6-Dioxo-3.3.5-trimethyl-piperidin, α,α,α' -Trimethylglutarsäure-imid

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{HC} \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ bzw. $\text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$

B. Man erhitzt α,α -Dimethyl- γ -valerolacton mit dem gleichen Gewicht Kaliumcyanid 12 Stdn. auf 300° und behandelt das entstandene, nicht näher beschriebene α,α -dimethyl- γ -cyan-valeriansäure Kalium mit Salzsäure (BLAISE, COUVERT, *Bt.* [3] 35, 585). — Krystalle (aus Äther). F: 139°. Leicht sublimierbar.

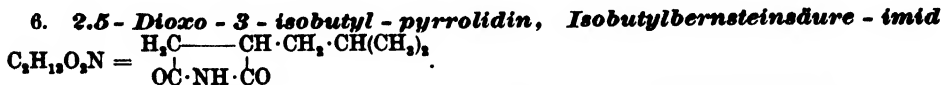
4. 2.6-Dioxo-3.4.4-trimethyl-piperidin, α,β,β -Trimethyl-glutarsäure-

imid $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{C}:\text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ bzw. $\text{OC}-\text{NH}-\text{CO}$

glutarsäure-diäthylester (Bd. II, S. 836) mit konz. Salzsäure (PERKIN, THORPE, *Soc.* 75, 64). — Nadeln (aus Wasser). F: 126°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $\text{AgC}_9\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$. Krystallinisch.

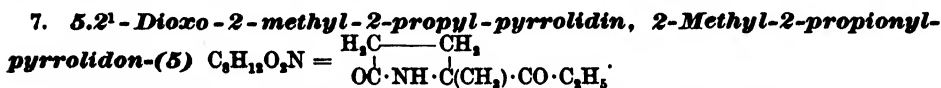


1-Phenyl-5-oxo-4-phenylimino-2-isobutyl-pyrrolidin $C_{20}H_{21}ON_2 =$
 $C_6H_5 \cdot N : C \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ Zur Konstitution vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH,
M. 20, 487; SIMON, CONDUCHE, *A. ch.* [8] 12, 17; BORSCHKE, *B.* 41, 3886. — *B.* Beim Ver-
 mischen der äther. Lösungen von Isovaleraldehyd, Brenztraubensäure und Anilin unter
 Kühlung (DOEBNER, *A.* 242, 280). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°; unlöslich in Wasser,
 leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther; unlöslich in verd. Säuren und Alkalilösungen (D.).



Isobutylbernsteinsäure-anil $C_{14}H_{17}O_2N =$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot \text{CO} \end{array}$ *B.* Bei
 kurzem Erhitzen von Isobutylbernsteinsäure-monoanilid auf 200° (BENTLEY, PERKIN, *Soc.*
 73, 64). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in Alkohol und heißem
 Petroläther, fast unlöslich in Wasser und verd. Natriumcarbonat-Lösung.

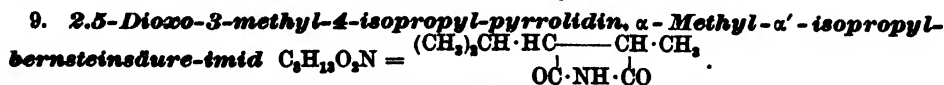
Isobutylbernsteinsäure-p-tolylimid $C_{16}H_{19}O_2N =$
 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$ *B.* Durch Erwärmen von Isobutylbernsteinsäure-
 mono-p-toluidid mit Acetylchlorid (HJELT, *B.* 32, 529). — Blättchen (aus Ligroin). F: 104°
 bis 108°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin.



1-Benzyl-2-methyl-2-propionyl-pyrrolidon-(5) $C_{15}H_{19}O_2N =$
 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot N(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ *B.* Beim Kochen einer Benzol-Lösung von 1-Benzyl-
 2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) mit einer äther. Lösung von Äthylmagnesiumjodid und
 Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eiswasser und verd. Salzsäure (KÜHLING, FRANK, *B.*
 42, 3955). — Prismen (aus Ligroin). F: 66–67°. Schwer löslich in Ligroin und siedendem
 Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton.

Oxim $C_{15}H_{21}O_2N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot N(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ *B.* Beim Kochen von
 1-Benzyl-2-methyl-2-propionyl-pyrrolidon-(5) mit salzsaurem Hydroxylamin und über-
 schüssiger Natronlauge in wäbrig-alkoholischer Lösung (KÜHLING, FRANK, *B.* 42, 3955). —
 Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 135–136°. Leicht löslich in Aceton, löslich in Äther,
 Eisessig, Alkohol und heißem Benzol, schwer löslich in heißem Wasser und in Ligroin. —
 Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 150° 1-Benzyl-2-methyl-2-propionyl-
 pyrrolidon-(5).

8. **2,5-Dioxo-3-methyl-4-propyl-pyrrolidin, α-Methyl-α'-propyl-bern-
 steinsäure-imid** $C_8H_{13}O_2N =$

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HC} - \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$$
 Imid der hochschmelzen-
 den α-Methyl-α'-propyl-bernsteinsäure. *B.* Beim Destillieren des Ammonium-
 salzes der hochschmelzenden α-Methyl-α'-propyl-bernsteinsäure im Vakuum (TSCHUGAJEW,
 SCHLOSINGER, *Ж.* 36, 1266; *O.* 1905 I, 536). — Krystalle. F: 51–53°.


α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure-anil $C_{14}H_{17}O_2N =$
 $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{HC} - \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot \text{CO} \end{array}$ *B.* Beim Erhitzen der Monoanilide der hoch- oder niedrig-
 schmelzenden α-Methyl-α'-isopropyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 303) über den Schmelz-
 punkt (BENTLEY, PERKIN, THORPE, *Soc.* 69, 283). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 85°.

10. **2,5-Dioxo-3,4-diäthyl-pyrrolidin, α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure-imid**
 $C_8H_{13}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$, Imid der niedrigschmelzenden α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure.

α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure-anil $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$, Anil der niedrigschmelzenden α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure. B. Aus den Monoaniliden der hoch- oder niedrigschmelzenden α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure (Bd. XII, S. 302, 303) durch Erhitzen oder durch Behandeln mit Acetylchlorid (AUWERS, SCHLEICHER, A. 309, 338). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84—85°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird durch Digestion mit alkoh. Natronlauge zum Monoanilid der niedrigschmelzenden α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure aufgespalten.

α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure-p-tolylimid $C_{18}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$, p-Tolylimid der niedrigschmelzenden α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure. B. Aus den Mono-p-toluididen der hoch- oder niedrigschmelzenden α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure durch Erhitzen oder durch Behandeln mit Acetylchlorid (AU., SCH., A. 309, 340). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 92—93°. Leicht löslich in Ligroin. — Gibt beim Aufspalten mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge das Mono-p-toluidid der niedrigschmelzenden α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure.

α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure- β -naphthylimid $C_{18}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot C_2H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$, β -Naphthylimid der niedrigschmelzenden α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure. B. Aus den Mono- β -naphthylamiden der hoch- oder niedrigschmelzenden α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure durch Erhitzen oder durch Behandeln mit Acetylchlorid (AU., SCH., A. 309, 341). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118—119°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin. — Liefert beim Aufspalten mit wäßriger oder alkoholischer Natronlauge das Mono- β -naphthylamid der niedrigschmelzenden α, α' -Diäthyl-bernsteinsäure.

11. **2,5-Dioxo-3,3,4,4-tetramethyl-pyrrolidin, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-bernsteinsäure-imid** $C_8H_{13}O_2N = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Man löst Tetramethylbernsteinsäure in überschüssigem wäßrigem Ammoniak, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand im Rohr auf 230° (AUWERS, GARDNER, B. 23, 3622). Entsteht auch beim Erhitzen von Tetramethylbernsteinsäureanhydrid mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 100° (AU., G.). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 187°. Sublimierbar. Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in den übrigen Lösungsmitteln.

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-bernsteinsäure-anil $C_{14}H_{17}O_2N = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Bei kurzem Kochen von Tetramethylbernsteinsäure mit Anilin (AUWERS, GARDNER, B. 23, 3623). Aus Tetramethylbernsteinsäureanhydrid und Anilin in Benzol unter Kühlung (AUWERS, SCHIFFER, SCHLOSSER, A. 292, 176). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88°; schwer löslich in Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln (AU., G.).

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-bernsteinsäure-p-tolylimid $C_{18}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Aus Tetramethylbernsteinsäureanhydrid und p-Toluidin in Benzol unter Kühlung (AUWERS, SCHIFFER, SCHLOSSER, A. 292, 176). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-bernsteinsäure- β -naphthylimid $C_{18}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot CO \end{array}$. B. Aus Tetramethylbernsteinsäureanhydrid und β -Naphthylamin in Benzol unter Kühlung (AU., SCHIFF, SCHL.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 152°.

$\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -Tetramethyl-bernsteinsäure-[3-amino-anil] $C_{14}H_{13}O_2N_2 = \begin{array}{c} (CH_3)_2C \text{---} C(CH_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CO \end{array}$. B. Bei 8-stdg. Kochen von 1 Mol Tetramethylbernsteinsäureanhydrid mit 1 Mol o-Phenylendiamin in Chloroform (AU., SCHIFF, SCHL., A. 292, 178).

— Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142,5—143°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Wasser und Ligroin; löslich in verd. Salzsäure.

$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-bernsteinsäure - {[4'-amino-diphenyl-(4)-imid],

N,N-[Tetramethyl-succinyl]-benzidin $C_{20}H_{22}O_2N_2 = \frac{(CH_3)_2C}{OC \cdot N(C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CO} \cdot C(CH_3)_2$.

B. Bei 5—6-stdg. Kochen von 2 Mol Tetramethylbernsteinsäureanhydrid mit etwas mehr als 1 Mol Benzidin in Benzol (AU., SCHIFF, SCHL., A. 292, 177). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in kaltem Chloroform, Äther, Benzol und heißem Alkohol; löslich in verd. Säuren.

N-Anilino-[$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-bernsteinsäure-imid], N-Phenyl-N',N'-[tetramethyl-succinyl]-hydrazin, β,β -[Tetramethyl-succinyl]-phenylhydrazin $C_{14}H_{16}O_2N_2 = \frac{(CH_3)_2C}{OC \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO} \cdot C(CH_3)_2$.

B. Bei kurzem Kochen von Tetramethylbernsteinsäure mit Phenylhydrazin (AUWERS, GARDNER, B. 23, 3624). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

8. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{12}O_2N$.

1. 2,6-Dioxo-3-methyl-4-isopropyl-piperidin, α -Methyl- β -isopropyl-glutarsäure-imid $C_8H_{12}O_2N = \frac{H_3C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CH_3}{OC \text{---} NH \text{---} CO}$. B. Man verseift α -Methyl-

β -isopropyl- α -cyan-glutarsäure-diäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge und kocht das erhaltene Kaliumsalz mit konz. Salzsäure (HOWLES, THORPE, UDALL, Soc. 77, 945). — Nadeln (aus Wasser). F: 114—115°. — $AgC_8H_{12}O_2N$. Krystallinisches Pulver.

2. 2,6-Dioxo-3,5-diäthyl-piperidin, α,α' -Diäthyl-glutarsäure-imid $C_8H_{12}O_2N = \frac{C_2H_5 \cdot HC \cdot CH_3 \cdot CH \cdot C_2H_5}{OC \text{---} NH \text{---} CO}$.

α,α' -Diäthyl-glutarsäure-p-tolylimid $C_{12}H_{20}O_2N = \frac{C_2H_5 \cdot HC \text{---} CH_3 \text{---} CH \cdot C_2H_5}{OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO}$.

B. Bei längerem Erhitzen eines Gemisches von hoch- und niedragschmelzender α,α' -Diäthyl-glutarsäure und Kochen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) Anhydrids (Kp: 282° bis 284°) mit p-Toluidin (AUWERS, EINGHOF, A. 292, 209). Aus α,α' -Diäthyl-glutarsäure-mono-p-toluidid durch Behandeln mit Acetylchlorid (AU., S.). — Rhomben (aus siedendem Ligroin). Schmilzt unscharf bei 76—82°.

3. 2,6-Dioxo-3,4,4,5-tetramethyl-piperidin, $\alpha,\beta,\beta',\alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure-imid $C_8H_{12}O_2N = \frac{CH_3 \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_3}{OC \text{---} NH \text{---} CO}$, Imid der hochschmelzenden $\alpha,\beta,\beta',\alpha'$ -Tetramethyl-glutarsäure. B. Man erhitzt $\alpha,\beta,\beta',\alpha'$ -Tetramethyl- α -cyan-glutarsäurediäthylester mit methylalkoholischer Kalilauge und sodann das hierbei erhaltene Salz mit konz. Salzsäure (THORPE, YOUNG, Soc. 77, 940). — Nadeln (aus Wasser). F: 108°. — $AgC_8H_{12}O_2N$. Krystallinischer Niederschlag.

9. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{17}O_2N$.

1. Sebacinsäureimid, Sebacinimid $C_{10}H_{17}O_2N = OC \cdot [CH_2]_8 \cdot CO$.

N-[4-Amino-phenyl]-sebacinimid $C_{14}H_{21}O_2N_2 = OC \cdot [CH_2]_8 \cdot CO$. B. Beim

Kochen von p-Phenylendiamin mit Sebacinsäureester (MEYER, MAIER, A. 347, 46). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 160—151°. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser.

2. 2,5-Dioxo-3-methyl-4-isoamyl-pyrrolidin, α -Methyl- α' -isoamyl-bernsteinsäure-imid $C_{10}H_{17}O_2N = \frac{(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3}{OC \text{---} NH \text{---} CO}$.

a) Anil der niedragschmelzenden α -Methyl- α' -isoamyl-bernsteinsäure $C_{10}H_{17}O_2N = \frac{(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3}{OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO}$. F: 116° (LAWRENCE, Chem. N.

b) Anil der hochschmelzenden α -Methyl- α' -isoamyl-bernsteinsäure $C_{16}H_{21}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} CH \cdot CH_3$. F: 118° (L., *Chem. N.* **82**, 44).
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$

3. **2.5-Dioxo-3.4-diisopropyl-pyrrolidin, α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure-imid** $C_{10}H_{17}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC \text{---} CH \cdot CH(CH_3)_2$, Imid der niedrigschmelzenden α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure. B. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der niedrigschmelzenden α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure im Rohr auf 230—240° (AUWERS, SCHLOSSER, A. **292**, 172). — Prismen (aus Ligroin). F: 62°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure-anil $C_{16}H_{21}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC \text{---} CH \cdot CH(CH_3)_2$, Anil der niedrigschmelzenden α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure. B. Bei kurzem Erhitzen des Monoanilids der niedrigschmelzenden α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure über den Schmelzpunkt (AUWERS, SCHLOSSER, A. **292**, 173). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95—96°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure-p-tolylimid $C_{17}H_{23}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC \text{---} CH \cdot CH(CH_3)_2$, p-Tolylimid der niedrigschmelzenden α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure. B. Beim Erhitzen des Mono-p-toluidids der niedrigschmelzenden α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure über den Schmelzpunkt (AU., SCH., A. **292**, 174). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 113—115°. Leicht löslich in Äther und Chloroform, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin.

α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure- β -naphthylimid $C_{20}H_{25}O_2N$ = $(CH_3)_2CH \cdot HC \text{---} CH \cdot CH(CH_3)_2$, β -Naphthylimid der niedrigschmelzenden α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure. B. Beim Erhitzen des Mono- β -naphthylamids der niedrigschmelzenden α, α' -Diisopropyl-bernsteinsäure über den Schmelzpunkt (AU., SCH., A. **292**, 174). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin.

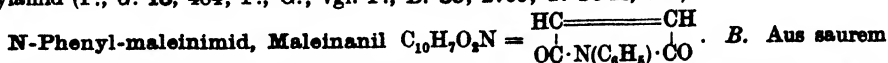
2. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. **2.5-Dioxo- Δ^2 -pyrrolin, Maleinsäureimid, Maleinimid** $C_4H_3O_2N$ = $HC \text{---} CH$. B. Bei der Oxydation von Pyrrol mit Chromschwefelsäure (PLANCHER, CATTADORI, R. A. L. [5] **13** I, 490). — Krystalle (aus Benzol oder aus Essigester + Petroläther). Triklin (BOERIS, R. A. L. [5] **14** I, 214). F: 93° (P., C.; P., RAVENNA, R. A. L. [5] **14** I, 214). Sublimiert in Blättchen; die Dämpfe reizen die Schleimhäute (P., C.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester, sehr schwer in Petroläther (P., C.). — Mit Bromwasser am Licht entsteht Dibrommaleinsäure-imid (P., C.). Liefert bei kurzem Kochen mit Natronlauge Ammoniak und Maleinsäure (P., R.). Beim Erwärmen mit 1 Mol Phenylhydrazin auf dem Wasserbad entsteht Maleinsäure-amid-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 274) (P., R.).

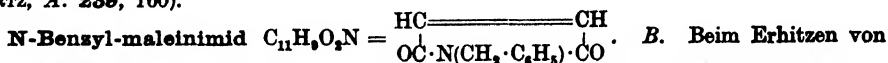
N-Methyl-maleinimid $C_5H_5O_2N$ = $HC \text{---} CH$. B. Beim Erhitzen von Maleinsäure-mono-methylamid auf 160° (PIUTTI, GIUSTINIANI, G. **26** I, 435). Beim Erhitzen von saurem Äpfelsäurem Methylamin auf 200° (G., G. **22** I, 169). — Prismen (aus Äther). F: 90—92°; leicht flüchtig; die Dämpfe reizen heftig zu Tränen (G.; P., G.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, sehr schwer in Benzol (P., G.). — Gibt beim Lösen in kalter konzentrierter Kalilauge rotviolette Färbung unter Bildung von Maleinsäure-mono-methylamid (G.; P., G.; vgl. P., B. **39**, 2766; G. **36** II, 364).

N-Äthyl-maleinimid $C_6H_7O_2N$ = $HC \text{---} CH$. B. Beim Erhitzen von saurem Äpfelsäurem Äthylamin auf 200° (PIUTTI, G. **18**, 483). Beim Erhitzen von Maleinsäure-mono-äthylamid auf 200° (P., G. **18**, 485; P., GIUSTINIANI, G. **26** I, 438). — Krystalle (aus Benzol). F: 45,5° (P., G. **18**, 484; P., G.). Flüchtig; der Dampf reizt zu Tränen; sehr leicht löslich

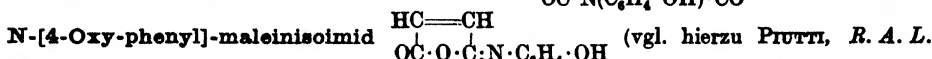
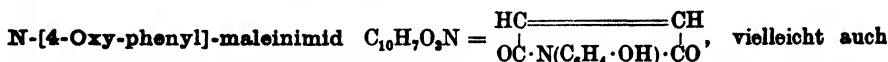
in Alkohol und Äther, leicht in warmem Benzol, schwer in Wasser (P., G. 18, 484; P., G.). — Gibt beim Lösen in kalter Kalilauge Rotfärbung unter Bildung von Maleinsäure-mono-äthylamid (P., G. 18, 484; P., G.; vgl. P., B. 39, 2766; G. 36 II, 364).



äpfelsaurem Anilin bei der Destillation unter 12 mm Druck (ANSCHÜTZ, WIRTZ, A. 239, 140, 142; vgl. MICHAEL, WING, Am. 7, 280) oder beim Erwärmen mit Phosphorpentoxyd bis zum beginnenden Schmelzen (AUWERS, A. 309, 346). In geringer Menge bei der Destillation des aus äquimolekularen Mengen Maleinsäureanhydrid und Anilin erhaltenen Reaktionsprodukts (AN., WIRTZ). Beim Kochen der wäßr. Lösung von Maleinanilsäure-methylester (HOOGWERFF, VAN DORP, R. 17, 199). Beim Kochen von salzsauerm Maleinanilid (Bd. XII, S. 306) mit Methanol (v. D., VAN HAAERST, R. 19, 316). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 87,5° (M., WING), 88,5° (AU., SCH.), 90–91° (AN., WIRTZ, A. 239, 141; v. D., v. HA.). Kp_{15} : 162,1° bis 162,3°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Alkohol und Äther, schwer in Petroläther und Schwefelkohlenstoff (AN., WIRTZ). — Beim Erwärmen mit Barytwasser im Rohr auf 30–40° entsteht Maleinanilsäure (AN., WIRTZ, A. 239, 144; vgl. AN., A. 259, 141). Beim Kochen mit chlorwasserstoffhaltigem Methanol oder beim Erhitzen mit Methanol auf 160–170° erhält man Maleinanilsäure-methylester (Hoo., v. D., R. 17, 198; 18, 363). Verbindet sich mit Anilin bei 100° zu N-Phenyl-asparaginsäure-anil (Syst. No. 3427) (AN., WIRTZ, A. 239, 160).



saurem äpfelsaurem Benzylamin im Kohlensäurestrom auf 200–210° (GIUSTINIANI, G. 23 I, 171; 23 I, 171). Bei der Destillation von N-Benzyl-maleinamidsäure (Bd. XII, S. 1049) (PIUTTI, G., G. 26 I, 439). Bei der Einw. von Acetylchlorid auf N-Benzyl-maleinamidsäure in der Kälte (P., G., G. 26 I, 440). — Prismen (aus Alkohol) von brennendem Geschmack. Triklin (BARTALINI, G. 23 I, 172). F: 67,5° (G.). Schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol und in Äther (G.). Löslich in kalter konzentrierter Kalilauge unter Rotviolett-färbung und Bildung von N-Benzyl-maleinamidsäure (G.; P., B. 39, 2766; G. 36 II, 364).



[5] 17 I, 640; 18 II, 317). B. Beim Kochen von N-[4-Oxy-phenyl]-maleinamidsäure (Bd. XIII, S. 476) mit Acetylchlorid in Aceton (P., R. A. L. [5] 17 I, 639; 18 II, 317). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 154–155°; fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Benzol, Chloroform, Aceton und Essigester (P., R. A. L. [5] 18 II, 317). Gibt mit Alkalien eine violette Färbung (P., G. 36 II, 365; B. 39, 2767).

N-[4-Methoxy-phenyl]-maleinimid $C_{11}H_9O_3N$. Es existieren 2 iso. I. $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$ II. $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ mere Formen, denen von PIUTTI, R. A. L. [5] 17 I, 640; 18 II, 318, 322 die Konstitutionsformeln I und II zugeschrieben werden.

a) Gelbe Form, nach Piutti symm. N-[4-Methoxy-phenyl]-maleinimid, Formel I. B. Neben der farblosen Form beim Kochen von N-[4-Methoxy-phenyl]-maleinamidsäure mit Phosphorpentoxyd in Toluol (P., R. A. L. [5] 17 I, 640; 18 II, 322). — Gelbe Krystalle. F: 148,5° (P., R. A. L. [5] 18 II, 322).

b) Farblose Form, nach Piutti asymm. N-[4-Methoxy-phenyl]-maleinimid, Formel II. B. Beim Erhitzen von N-[4-Methoxy-phenyl]-maleinamidsäure mit Acetylchlorid und Aceton (P., R. A. L. [5] 17 I, 639; 18 II, 318). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 145–146°; schwer löslich in Äther, leicht in siedendem Alkohol, sehr leicht in Benzol, Essigester, Aceton und Chloroform (P., R. A. L. [5] 18 II, 318). Gibt mit Alkalien Violett-Färbung (P., G. 36 II, 365; B. 39, 2767).

N-[4-Äthoxy-phenyl]-maleinimid $C_{13}H_{11}O_3N$. Es existieren 2 iso. III. $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$ IV. $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{O} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ mere Formen, denen von PIUTTI, R. A. L. [5] 17 I, 640; 18 II, 319, 322 die Konstitutionsformeln III und IV zugeschrieben werden.

a) Gelbe Form, nach Piutti symm. N-[4-Äthoxy-phenyl]-maleinimid, Formel III. B. Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-maleinamidsäure durch Destillation im Kohlendioxidstrom oder bei längerem Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in Toluol (P., R. A. L. [5] 17 I, 640; 18 II,

323). — Gelbe Nadelchen. F: 134—135°; leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Essigester; die Lösungen sind gelb (P., R. A. L. 18 II, 323). Schwer löslich in kalter, wässriger oder alkoholischer Kalilauge, leichter in der Wärme; Salzsäure fällt aus der farblosen alkal. Lösung N-[4-Äthoxy-phenyl]-maleinamidsäure; gibt mit Natriumäthylat ein rotes Produkt, das sich in Alkohol mit gelber Farbe löst (P., R. A. L. 18 II, 323).

b) Farblose Form, nach Piutti asymm. N-[4-Äthoxy-phenyl]-maleinimid, N-[4-Äthoxy-phenyl]-maleinisoimid, Formel IV (S. 400).^a B. Beim Kochen von N-[4-Äthoxy-phenyl]-maleinamidsäure mit Acetylchlorid und Aceton (P., R. A. L. [5] 17 I, 639; 18 II, 319). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 127°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff, leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester (P., R. A. L. 18 II, 319). Alkalien rufen Violett-Färbung hervor (P., G. 36 II, 365; B. 39, 2767). — Gibt in verd. Alkohol mit Natrium-amalgam N-[4-Äthoxy-phenyl]-succinamidsäure und N-[4-Äthoxy-phenyl]-succinimid (P., R. A. L. 18 II, 320). Liefert mit Natriumäthylat die Verbindung $\text{NaC}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ (s. u.) (P., R. A. L. [5] 18 II, 321). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° entstehen Fumarsäure und salzsaures p-Amino-phenol (P., R. A. L. [5] 18 II, 321).

Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. B. Die Natriumverbindung entsteht beim Behandeln von N-[4-Äthoxy-phenyl]-maleinisoimid mit Natriumäthylat (P., R. A. L. [5] 17 I, 640; 18 II, 321). — Rotbraunes Pulver. — $\text{NaC}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$. Rötlichvioletter Niederschlag. Etwas löslich in absol. Alkohol mit violetter Farbe.

N-Anilino-maleinimid, N-Phenyl-N'-N'-maleinyl-hydrasin, β,β -Maleinyl-phenylhydrazin $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{OC}\cdot\text{N}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO} \end{array}$. B. Beim Erhitzen von Maleinsäure mit Phenylhydrazin in Eisessig (DUDEN, B. 26, 121). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Maleinsäureanhydrid und Phenylhydrazin auf 140—150° (HÖTTE, J. pr. [2] 35, 295). — Nadeln. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich stark bei 180° und schmilzt bei 258—259° (H.), 260—261° (D.).

Chlormaleinsäure-imid $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{NCl} = \begin{array}{c} \text{HC}=\text{CCl} \\ | \quad | \\ \text{OC}\cdot\text{N}\cdot\text{CO} \end{array}$. B. Entsteht neben Dichlor-maleinsäure-imid beim Einleiten von Chlor in auf 160° erhitztes Succinimid (CIAMICIAN, SILBER, G. 13, 413; B. 16, 2394). Bei allmählichem Eintragen von 2.3.5-Trichlor-pyrrol in Salpetersäure (D: 1,48) (MAZZARA, BORGO, G. 34 I, 416). — Blättchen (aus Chloroform). F: 131° (C., S.). Flüchtig; die Dämpfe riechen stechend und greifen die Schleimhäute stark an (C., S.). Löslich in Wasser, Alkohol, Äther und heißem Chloroform (C., S.). — Wird durch Behandeln mit Chlor in Dichlormaleinsäure-imid übergeführt (C., S.).

Chlormaleinsäure-methylimid $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl} = \begin{array}{c} \text{HC}=\text{CCl} \\ | \quad | \\ \text{OC}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO} \end{array}$. B. Bei allmählichem Eintragen von 1-Methyl-2.3.5-trichlor-pyrrol in eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,48) (MAZZARA, BORGO, G. 34 I, 259). — Blättchen (aus Petroläther). F: 79°. Mit Wasserdampf flüchtig. Die Dämpfe riechen stechend und reizen die Augen stark.

Dichlormaleinsäure-imid $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{NCl}_2 = \begin{array}{c} \text{ClC}=\text{CCl} \\ | \quad | \\ \text{OC}\cdot\text{N}\cdot\text{CO} \end{array}$. B. Neben Chlormaleinsäure-imid beim Einleiten von Chlor in auf 160° erhitztes Succinimid (CIAMICIAN, SILBER, G. 13, 413; 14, 31; B. 16, 2394; 17, 553). Beim Erhitzen von Dichlormaleinsäure-anhydrid mit Harnstoff auf 110—115° (DUNLAP, Am. 18, 334). Beim Behandeln von 3.4.5.5-Tetrachlor- Δ^2 -pyrrolon-(2) oder von 2.2.3.4.5-Pentachlor-pyrrolenin mit Wasser oder Alkohol (ANSCHÜTZ, SCHROETER, A. 295, 80, 83). Beim Schmelzen von Muoochlorsäure-oxim (Bd. III, S. 727) (HILL, CORNELISON, Am. 16, 304). Beim Kochen von Perchlorpyrrol- Δ^2 -oktachlorid $\text{Cl}_2\text{C}=\text{N}-\text{CO}-\text{OCl}\cdot\text{CCl}_2\cdot\text{CCl}_2$ (Syst. No. 3589) mit Essigsäure (C., S., G. 13, 411; B. 16, 2393). — Nadeln (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (LA VALLE, G. 14, 31; B. 17, 553; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 289). F: 179° (C., S., G. 13, 412; B. 16, 2393; DUNLAP). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser (C., S., G. 13, 412; B. 16, 2393). — Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Dichlormaleinsäure-imid und Phosphorpentachlorid im Rohr auf 160° entsteht 3.4.5.5-Tetrachlor- Δ^2 -pyrrolon-(2) (ANSCHÜTZ, SCHROETER, A. 295, 79); beim Erhitzen von 1 Mol Dichlormaleinsäure-imid mit 2 Mol Phosphorpentachlorid im Rohr auf 160° erhält man 2.2.3.4.5-Pentachlor-

1-Phenyl-3.4-dichlor-2.2-dimethoxy-5-oxo- Δ^2 -pyrrolin, [Dichlormaleinsäure-anil]-mono-dimethylacetal $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = \begin{array}{c} \text{ClC}=\text{CCl} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \dot{\text{C}}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \end{array}$. B. Beim Lösen von 1-Phenyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -pyrrolon-(2) (S. 255) in warmem Methanol (ANSCHÜTZ, BEAVIS, A. 263, 161). — Nadeln. F: 110°. — Bei längerem Kochen mit salzsäurehaltigem Methanol entsteht Dichlormaleinsäure-anil.

1-Phenyl-3.4-dichlor-2.2-diäthoxy-5-oxo- Δ^2 -pyrrolin, [Dichlormaleinsäure-anil]-mono-diäthylacetal $C_{17}H_{15}O_2NCl_2 = \begin{array}{c} \text{ClC}=\text{CCl} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \dot{\text{C}}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$. B. Aus 1-Phenyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -pyrrolon-(2) beim Lösen in warmem Alkohol (A., B., A. 263, 161). — Prismen (aus Alkohol). F: 96–97°. — Geht beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Alkohol in Dichlormaleinsäure-anil über.

1-Phenyl-3.4-dichlor-5-oxo-2-phenylimino- Δ^2 -pyrrolin, Monoanil des Dichlormaleinsäure-anils $C_{16}H_{10}ON_2Cl_2 = \begin{array}{c} \text{ClC}=\text{CCl} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \dot{\text{C}}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. B. Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf Malanilid (Bd. XII, S. 509) in Benzol oder auf Tartranilid (Bd. XII, S. 512) in Benzol (BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 132, 139). Aus 1-Phenyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -pyrrolon-(2) (S. 255) und Anilin in Chloroform (ANSCHÜTZ, BEAVIS, A. 295, 34). — Goldglänzende Rhomben (aus absol. Alkohol). Gelbe Würfel (aus Aceton). F: 186–187° (Br., W.; A., Bm.). Leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, sehr schwer in Wasser und kaltem Alkohol (Br., W.).

Dichlormaleinsäure-p-tolylimid $C_{11}H_7O_2NCl_2 = \begin{array}{c} \text{ClC}=\text{CCl} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \dot{\text{C}}\text{O} \end{array}$. B. Aus 1-p-Tolyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -pyrrolon-(2) beim Kochen mit verd. Alkohol (ANSCHÜTZ, GUENTHER, A. 295, 47). — Nadeln (aus Alkohol). F: 193°.

1-p-Tolyl-3.4-dichlor-2.2-dimethoxy-5-oxo- Δ^2 -pyrrolin, [Dichlormaleinsäure-p-tolylimid]-mono-dimethylacetal $C_{13}H_{11}O_2NCl_2 = \begin{array}{c} \text{ClC}=\text{CCl} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \dot{\text{C}}(\text{O} \cdot \text{CH}_3)_2 \end{array}$. B. Beim Eintragen von 1-p-Tolyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -pyrrolon-(2) in warmes absolutes Methanol (A., G., A. 295, 49). — Kristalle (aus Methanol). F: 98°.

1-p-Tolyl-3.4-dichlor-2.2-diäthoxy-5-oxo- Δ^2 -pyrrolin, [Dichlormaleinsäure-p-tolylimid]-mono-diäthylacetal $C_{15}H_{13}O_2NCl_2 = \begin{array}{c} \text{ClC}=\text{CCl} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \dot{\text{C}}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung. — Monoklin prismatisch (HINTZE, HARTMANN, A. 295, 50; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 403). F: 88° (A., G.).

1-p-Tolyl-3.4-dichlor-5-oxo-2-phenylimino- Δ^2 -pyrrolin, Monoanil des Dichlormaleinsäure-p-tolylimids $C_{17}H_{11}ON_2Cl_2 = \begin{array}{c} \text{ClC}=\text{CCl} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \dot{\text{C}}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$. B. Aus 1 Mol 1-p-Tolyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -pyrrolon-(2) und 3 Mol Anilin in Chloroform (A., G., A. 295, 51). — Gelbe Blättchen oder prismatische Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 141°.

1-p-Tolyl-3.4-dichlor-5-oxo-2-p-tolylimino- Δ^2 -pyrrolin, Mono-p-tolylimid des Dichlormaleinsäure-p-tolylimids $C_{12}H_{14}ON_2Cl_2 = \begin{array}{c} \text{ClC}=\text{CCl} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \dot{\text{C}}:\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 161° (A., G., A. 295, 52).

1-p-Tolyl-3.4-dichlor-5-oxo-2.2-dipiperidino- Δ^2 -pyrrolin $C_{21}H_{27}ON_3Cl_2 = \begin{array}{c} \text{ClC}=\text{CCl} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \dot{\text{C}}(\text{NC}_4\text{H}_9)_2 \end{array}$. B. Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-3.4.5.5-tetrachlor- Δ^2 -pyrrolon-(2) mit Piperidin in Benzol-Lösung im Rohr auf 100° (A., G., A. 295, 52). — Hellgelbe Tafeln (aus Aceton). Monoklin prismatisch (HINTZE, HARTMANN, A. 295, 53; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 739). F: 107° (A., G.).

Brommaleinsäure-imid $C_4H_3O_2NBr = \begin{array}{c} \text{HC}=\text{CBr} \\ | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \dot{\text{C}}\text{O} \end{array}$. B. Neben Dibrommaleinsäure-imid bei der Einw. von Brom auf Succinimid (CIAMICIAN, SILBER, G. 14, 35; B. 17, 556; LÖSCHER, KUSCHOW, B. 21, 2718; vgl. KISIELINSKI, J. 1877, 706). Beim Erhitzen von 23°

4(oder 5)-Brom-6-oxo-1,2-oxazin (Syst. No. 4273) über den Schmelzpunkt (HILL, ALLEN, *Am.* 19, 657, 658). — Krystalle. F: 149—150° (H., A.), 150—151° (C., S.), 150—152° (Kl.), 155° (L., Ku.). Löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig (C., S.). — Liefert beim Erwärmen mit Anilin Anilinomaleinsäure-imid (Syst. No. 3237) (L., Ku.).

Brommaleinsäure-anil $C_{11}H_9O_2NBr = \begin{array}{c} HC \equiv CBr \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erhitzen von α, α' -Dibrom-bernsteinsäure-monoanilid oder von α, α' -Dibrom-bernsteinsäure-anil über den Schmelzpunkt (AUWERS, A. 292, 234). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159—160°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Essigester, sehr schwer in Ligroin.

Brommaleinsäure-p-tolylimid $C_{11}H_9O_2NBr = \begin{array}{c} HC \equiv CBr \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Man erhitzt α, α' -Dibrom-bernsteinsäure-mono-p-toluidid über den Schmelzpunkt und behandelt die erhaltenen Zersetzungsprodukte mit Acetylchlorid (AUWERS, A. 292, 235). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 144,5°. Leicht löslich in Aceton, Äther, Chloroform und Essigester, schwer in Ligroin.

Chlorbrommaleinsäure-imid $C_8H_5O_2NClBr = \begin{array}{c} ClC \equiv CBr \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Beim Behandeln von 2,3,5-Trichlor-pyrrrol mit 1,5 Mol Brom in konz. Essigsäure (MAZZARA, BOGO, G. 34 II, 125). Bei der Oxydation von 2,4,5-Trichlor-3-brom-pyrrrol mit Salpetersäure (D: 1,45) oder mit Brom in Essigsäure (M., G. 34 II, 181, 183). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). F: 196°. Sublimierbar.

Chlorbrommaleinsäure-methylimid $C_8H_7O_2NClBr = \begin{array}{c} ClC \equiv CBr \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Eintragen von 1-Methyl-2,4,5-trichlor-3-brom-pyrrrol in rauchende Salpetersäure bei 0° (MAZZARA, G. 34 I, 487). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. Sublimierbar.

Dibrommaleinsäure-imid $C_8H_5O_2NBr_2 = \begin{array}{c} BrC \equiv CBr \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Bei der Einw. von Kaliumhypobromit auf Pyrrrol (CIAMICIAN, SILBER, G. 14, 358; B. 17, 1745). Beim Behandeln von 2,3,4,5-Tetrabrom-pyrrrol mit Bromwasser (PLANCHER, SONCINI, G. 32 II, 466). Beim Schmelzen von 3,4-Dibrom-2,5-dinitro-pyrrrol (CIA., SI., G. 17, 265; B. 20, 2598). Beim Erwärmen einer Lösung von 3,4-Dibrom-2,5-diäcetyl-pyrrrol in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (CIA., SI., B. 20, 2596). Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf 3,4-Dibrom-pyrrrol-carbonsäure-(2)-amid (KHOTINSKY, PIOTET, B. 37, 2800). Beim Erhitzen von Dibrommaleinsäure-anhydrid mit Harnstoff auf 135° (DUNLAP, *Am.* 18, 335). Neben Brommaleinsäure-imid bei der Einw. von Brom auf Succinimid (CIA., SI., G. 14, 35; B. 17, 556; vgl. KISELINSKI, J. 1877, 706). Beim Behandeln von Maleinimid mit Bromwasser am Licht (PLANCHER, CATTADORI, R. A. L. [5] 13 I, 491). Beim Erhitzen von 4,5-Dibrom-6-oxo-1,2-oxazin (Syst. No. 4273) über den Schmelzpunkt (HILL, CORNELISON, *Am.* 16, 299). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (LA VALLE, G. 14, 36; B. 17, 557; BERTRAM, J. 1862, 368; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 3, 289). F: 225° (KH., Pl.), 226° (Pl., So.), 227° (CIA., SI., G. 17, 266; B. 20, 2598). Leicht löslich in Äther und siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser (CIA., SI., G. 14, 36; B. 17, 557). — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Dibrommaleinsäure (CIA., SI., G. 14, 37; B. 17, 558). — $AgC_4O_2NBr_2$. Niederschlag (H., Co.). — $AgC_4O_2NBr_2 + NH_3$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol (H., Co.).

Dibrommaleinsäure-methylimid $C_8H_7O_2NBr_2 = \begin{array}{c} BrC \equiv CBr \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CO \end{array}$. B. Bei der Einw. von Salpetersäure auf 1-Methyl-2,3,4,5-tetrabrom-pyrrrol (DE VARDA, B. 21, 2871), 1-Methyl-2,5-dichlor-3,4-dibrom-pyrrrol (MAZZARA, BOGO, G. 35 I, 483), 1-Methyl-5-chlor-2,3,4-tribrom-pyrrrol (M., B., G. 35 II, 25) oder 1-Methyl-3,4-dibrom-pyrrrol-carbonsäure-(2) (KHOTINSKY, PIOTET, B. 37, 2801). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 121° (DE V.; KH., P.; M., B.). Mit Wasserdampf flüchtig; die Dämpfe riechen stechend und reizen die Schleimhäute (DE V.).

Dibrommaleinsäure-äthylimid $C_8H_7O_2NBr_2 = \begin{array}{c} BrC \equiv CBr \\ | \\ OC \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Bei allmählichem Eintragen von 1-Äthyl-2,3,4,5-tetrabrom-pyrrrol in Salpetersäure (D: 1,49) bei 0° (ZANETTI, G. 19, 292; B. 22, 2516). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93—94°.

2. Dioxo-Verbindungen $C_5H_5O_2N$.

1. **3.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin** $C_5H_5O_2N = \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \end{array}$ ist desmotrop mit 3.4-Dioxy-pyridin, S. 161.

1-Äthyl-3.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin bzw. 1-Äthyl-3-oxy-pyridon-(4) $C_7H_9O_2N = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{CO} - \text{CH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} - \text{CO} - \text{CH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{HC} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH} \end{array}$, Äthylpyromekonaminsäure. B. Beim Kochen von 1-Äthyl-3-acetoxy-pyridon-(4) mit Wasser (MENDEL, *J. pr.* [2] 32, 182). Beim Erhitzen von Äthylkobenaminsäure (Syst. No. 3367) auf 210° (M.). — Nadeln (aus Benzol). F: 166°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure und Äthylamin. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser entsteht Äthylamin. Wird durch konz. Salzsäure bei 240° nicht angegriffen. — $C_7H_9O_2N + \text{HCl}$. Nadeln. F: 190—195°.

2. **2.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin** $C_5H_5O_2N = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \end{array}$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxy-pyridin, S. 160.

1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin $C_6H_7O_2N = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CO} - \text{CH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, TSCHERNITZ, *M.* 42 [1921], 255. — B. Durch Erhitzen von Ricininsäure (Syst. No. 3367) mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° (MAQUENNE, PHILIPPE, *C. r.* 138, 507; *Bl.* [3] 81, 469). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 80°, wasserfrei bei 170—171°; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Wasser von 0° (M., PH., *C. r.* 138, 507; *Bl.* [3] 81, 470). Reagiert schwach basisch; verhält sich bei der Titration mit Kalilauge gegen Phenolphthalein wie eine einbasische Säure (M., PH., *C. r.* 139, 841; *Bl.* [3] 83, 104). — Gibt beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 160° 2.4-Dichlor-pyridin (M., PH., *C. r.* 139, 841; *Bl.* [3] 83, 106). — Gibt mit Ferrichlorid eine intensive rote Färbung (M., PH., *C. r.* 138, 507; *Bl.* [3] 81, 470). — $C_6H_7O_2N + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 67—70°, wasserfrei bei 155—160°; sehr leicht löslich in Alkohol (M., PH., *C. r.* 138, 507; *Bl.* [3] 81, 469).

1-Phenyl-3.5-dichlor-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin $C_{11}H_7O_2NCl_2 = \begin{array}{c} \text{ClHC} - \text{CO} - \text{CCl} \\ | \quad | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \end{array}$. B. Beim Erwärmen von 1-Phenyl-2.3.5-trichlor-pyridon-(4) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad (ZINCKE, FUCHS, *A.* 267, 33). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3.5-dichlor-4.6-dioxo-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2) auf den Schmelzpunkt (Z., F., *A.* 267, 30). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. Löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, fast unlöslich in Benzin und Benzol; löslich in Soda-Lösung und Barytwasser. — Beim Einleiten von Chlor in die Lösung in Eisessig entsteht 1-Phenyl-3.3.5.5.6-pentachlor-2.4-dioxo-piperidin. Das Silbersalz liefert beim Behandeln mit Methyljodid 1-Phenyl-3.5-dichlor-4(oder 2)-methoxy-pyridon-(2 oder 4) (Syst. No. 3239). — $\text{AgC}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2$. Nadeln.

1-Methyl-3-brom-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin $C_6H_7O_2N\text{Br} = \begin{array}{c} \text{BrHC} - \text{CO} - \text{CH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \end{array}$. B. Neben 1-Methyl-3.x-dibrom-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin durch Einw. von 1 Mol Brom auf 1 Mol 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin in heißer wäßriger Lösung (MAQUENNE, PHILIPPE, *Bl.* [3] 83, 104). — Wasserfreie Prismen (aus Alkohol), Nadeln mit 2 H₂O (aus Wasser). F: 265° (MAQUENNESCHER BLOCK). Löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther. Reagiert sauer gegen Lackmus. — Wird beim Kochen mit Wasser langsam, durch Einw. von Kalilauge schnell — unter Bildung von Kaliumbromid — zersetzt.

1-Methyl-3.x-dibrom-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin $C_6H_7O_2N\text{Br}_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Wurde nicht ganz rein erhalten. Wasserfreie Prismen (aus Alkohol), Nadeln mit 2 H₂O (aus Wasser); schmilzt wasserhaltig bei ca. 95°, wasserfrei bei 170° (MAQUENNE, PHILIPPE, *Bl.* [3] 83, 105). Leicht löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. Reagiert sauer gegen Lackmus. — Wird durch kochendes Wasser langsam, schneller durch Salpetersäure oder Kalilauge zersetzt.

1-Methyl-3.3.5.6-tetrabrom-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin $C_5H_3Br_4O_2N$ = $Br_2C-CO-CBr$
 $OC \cdot N(CH_3) \cdot CBr$. B. Durch Einw. von 4 Mol Brom auf 1 Mol 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin in bromwasserstoffsaurer Lösung (MAQUENNE, PHILIPPE, *Bl.* [3] 33, 105). — Gelbliche Prismen mit 1 H_2O (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und Äther, kaum in Wasser. — Wird durch kaltes Wasser langsam, schneller durch heißes Wasser oder Kalilauge zersetzt.

1-Methyl-3-nitro-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin $C_5H_5O_4N_2$ = $O_2N \cdot HC-CO-CH$
 $OC \cdot N(CH_3) \cdot CH$. B. Beim Eindampfen von 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin mit überschüssiger Salpetersäure (D: 1,2) auf dem Wasserbad (MAQUENNE, PHILIPPE, *C. r.* 139, 841; *Bl.* [3] 33, 105). — Gelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in siedendem Wasser. Reagiert stark sauer. — $Ca(C_5H_4O_4N_2)_2 + 5H_2O$. Nadeln. Löslich in Wasser.

3. 2.6-Dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, Glutaconsäureimid, Glutaconimid $C_5H_5O_2N$ = $H_2C \cdot CH : CH$
 $OC \cdot NH \cdot CO$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-pyridin, S. 161.

N-Äthyl-glutaconimid $C_7H_9O_2N$ = $H_2C-CH=CH$
 $OC \cdot N(C_2H_5) \cdot CO$. B. Durch 3-stdg. Erwärmen von 1-Äthyl-6-äthoxy-pyridon-(2)-dicarbonsäure-(3.5)-äthylester-(5) oder 1-Äthyl-2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester mit 11%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (HAUSSMANN, *A.* 285, 69, 86). — Krystallpulver. F: 141°. Schwer löslich in Chloroform, Alkohol, Aceton, Benzol und Wasser, unlöslich in Petroläther. — Zersetzt sich bald an der Luft unter Grünfärbung. Reduziert kalte Silbernitrat-Lösung. — Gibt mit Ferrichlorid in Alkohol eine rote Färbung, in Wasser einen rotbraunen Niederschlag. Gibt mit Kaliumdichromat in sehr verdünnter saurer Lösung oder mit Wasserstoffperoxyd in alkal. Lösung eine tiefblaue Färbung. Färbt die Haut nach einiger Zeit intensiv violett. — $C_7H_9O_2N + HCl$. Blättchen. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Tetrachlor-glutaconimid $C_5HO_2NCl_4$ = $Cl_2C \cdot CCl : CCl$
 $OC \cdot NH \cdot CO$. B. Neben dem 3-Imid des Tetrachlor-cyclopenten-(1)-dions-(3.5) (Bd. VII, S. 571) beim Versetzen von Heptachlorhexen-(3)-on-(5)-säure-(1) (Bd. III, S. 735) mit etwas mehr als 1 Mol verd. Ammoniak (ZINCKE, FUCHS, *B.* 26, 1675). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 80°. Unlöslich in Wasser. Verhalten gegen Natronlauge: Z., F.

4. 2.5-Dioxo-3-methyl-Δ²-pyrrolin, Methylmaleinsäure-imid, Citraconsäure-imid, Citraconimid $C_5H_5O_2N$ = $HC=C \cdot CH_3$
 $OC \cdot NH \cdot CO$. B. Man dampft Citraconsäure mit überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbad ein und erhitzt den Rückstand auf 180° (GOTTLIEB, *A.* 77, 274; vgl. CLAMCIAN, DENNSTEDT, *G.* 12, 501). Bei der Oxydation von 2.4-Dimethyl-pyrrol mit Chromschwefelsäure bei 40° (PLANCHER, CATTADORI, *R. A. L.* [5] 12 I, 13; *G.* 33 I, 405). — Prismen (aus Petroläther); sublimiert in Nadeln (PL., CA.). F: 109° (PL., CA.), 109–110° (CIA., D.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther (CIA., D.). — Liefert beim Erhitzen mit 1 bzw. 2 Mol Brom im Rohr auf 140–150° Brom-citraconsäure-imid bzw. Dibromcitraconsäure-imid (MENDINI, *G.* 15, 185). Verhalten von Citraconimid beim Kochen mit Ammoniak: G. Verhalten beim Erwärmen mit Phosphor-pentachlorid auf 105–110°: CIA., D. — $AgC_5H_4O_2N$ (M.). Schwer löslich in Wasser (CIA., D.).

2-Oxo-5-oximino-3-methyl-Δ²-pyrrolin, Citraconimid-monoxim $C_5H_5O_3N_2$ = $HC=C \cdot CH_3$
 $HO \cdot N : C \cdot NH \cdot CO$. B. Aus 2.4-Dimethyl-pyrrol und Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure bei –15° (PILOTY, QUITMANN, *B.* 42, 4700). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 223–224°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Äther, Essigester und Petroläther. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Citraconsäure.

N-Phenyl-citraconimid, Citraconanil $C_{11}H_9O_2N = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Citraconsäure und Anilin auf 170° (REISSERT, *B.* 21, 1368; 22, 2287). Beim Kochen von Citraconsäure mit Anilin und Wasser (GOTTLIEB, *A.* 77, 277). Beim Erhitzen von Citraconsäure-anhydrid mit Anilin (G., *A.* 77, 278; ANSCHÜTZ, REUTER, *A.* 254, 133). Aus Citraconsäure-monoanilid beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (REISSERT, TREMANN, *B.* 19, 623; A., REU., *A.* 254, 133) oder beim Kochen in wäBr. Lösung (A., REU., *A.* 254, 133). Durch Erhitzen von mesaconsäurem Anilin auf 240° (G., *A.* 77, 288). Aus β -Anilino-brenzweinsäure beim Erhitzen auf 170–180° (SCHILLER-WECHSLER, *B.* 18, 1052; REI., *B.* 21, 1364, 1385; vgl. a. MICHAEL, *Am.* 9, 187 Anm.; REI., *B.* 22, 2287; A., *B.* 23, 892; *A.* 246, 116). Aus β -Anilino-brenzweinsäure-imid beim Kochen mit Salzsäure (SCHROETER, *B.* 38, 3186). Beim Erhitzen von Aconitsäure-monoanilid auf 170–180° unter 12 mm Druck (BREITM., *B.* 38, 1617). — Nadeln (aus Wasser); Krystalle (aus Äther) (A., *B.* 23, 2980). Monoklin prismatisch (JENSSEN, *B.* 33, 2980; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 274). *F.*: 98° (SCH.-W.; A., *B.* 23, 2979), 98–99° (B., *B.* 38, 1617). *Kp.*: 171,7° (A., WIRTZ, *A.* 239, 142). Ist sublimierbar (G.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol (SCH.-W.); löslich in Mineralsäuren (REI., *B.* 21, 1368). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (REI., *B.* 21, 1368). — Liefert bei Einw. von Chlor in wäBr. Suspension N-[4-Chlor-phenyl]-citraconimid (MORAWSKI, KLAUDY, *M.* 8, 399). Beim Erhitzen mit 2 Mol Phosphorpentachlorid entsteht 1-Phenyl-4.5.5(oder 2.2.4)-trichlor-3-methyl-2-pyrrolon-(2 oder 5) (A., MAXERFELD, *A.* 295, 56). Gibt beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Wasser bei Zimmertemperatur Bromcitraconsäure-[4-brom-anil] (Mo., KL., *M.* 8, 402). Liefert beim Kochen mit wäBr. Ammoniak (G.) oder beim Erwärmen mit Alkalilauge (SCH.-W.; REI., *T.*, *B.* 19, 623; REI., *B.* 21, 1368) oder Barytwasser (A.; REU., *A.* 254, 133) Citraconsäure-monoanilid (vgl. V. v. RICHTER, *Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, 11. Aufl., Bd. I [Bonn 1909], S. 569; A., *Priv.-Mitt.*). Citraconanil gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in Essigsäure Citraconsäure-anilid-phenylhydrazid (REI., *B.* 21, 1368; 22, 2297). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe (G.).

N-[4-Chlor-phenyl]-citraconimid $C_{11}H_8O_2NCl = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Citraconanil in Wasser (MORAWSKI, KLAUDY, *M.* 8, 399). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 114,5°. Ist sublimierbar. — Beim Kochen mit Ammoniak entsteht 4-Chlor-anilin.

N-[4-Jod-phenyl]-citraconimid $C_{11}H_8O_2NI = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_4I$. *B.* Beim Kochen von Citraconsäure mit 4-Jod-anilin und Wasser (GOTTLIEB, *A.* 77, 290). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Sublimiert beim Erhitzen unter teilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol.

N-[2.4-Dinitro-phenyl]-citraconimid $C_{11}H_7O_6N_3 = CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$. *B.* Beim Eintragen von Citraconanil in Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (GOTTLIEB, *A.* 85, 21; RUDNEW, *Z.* 1871, 203). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 120° (R.); explodiert bei weiterem Erhitzen (G.). Fast unlöslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (G.; R.). — Beim Kochen mit Soda-Lösung entsteht 2.4-Dinitro-anilin (G.; R.).

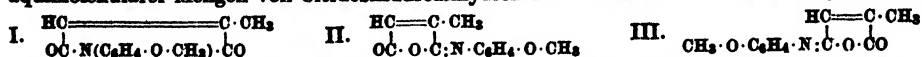
N-o-Tolyl-citraconimid $C_{12}H_{11}O_2N = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Tafeln (aus Methylalkohol). *F.*: 64° (FRIETZ, *J. pr.* [2] 74, 301). Ist mit Wasserdampf flüchtig.

N-p-Tolyl-citraconimid $C_{12}H_{11}O_2N = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer wäBr. Lösung von saurem citraconsäurem p-Toluidin (MICHAEL, PALMER, *Am.* 9, 200). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 114,5°. Löslich in Alkohol. Unlöslich in verd. Salzsäure und Alkalien.

N- α -Naphthyl-citraconimid $C_{15}H_{11}O_2N = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Citraconsäure und α -Naphthylamin auf 140–150° (MORAWSKI, GLÄSER, *M.* 9, 287; vgl. MICHAEL, *Am.* 9, 200). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol); gelbe Krystalle (aus Eisessig + Aceton) (Mo., GL.). Rhombisch bipyramidal (VIEBA, *M.* 9, 288; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 389). *F.*: 141° (ML.), 142–143° (Mo., GL.). Ist unzerstört sublimierbar (ML.). *Kp.*: oberhalb 360° (geringe Zersetzung) (Mo., GL.). Löslich in Chloroform, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol; löst sich bei 25° in 146,3 Tln. und bei Siedehitze in 8,7 Tln. Alkohol von 90,25 Gew.-% (Mo., GL.). Löslich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in konz. Salzsäure und Alkalien (Mo., GL.; ML.). — Liefert beim Behandeln mit 2 Mol Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur Bromcitraconsäure-[4-brom-naphthyl-(1)-imid] (Mo., GL.). Bei Einw. von heißer konzentrierter Schwefelsäure entsteht Naphthionsäure (Mo., GL.).

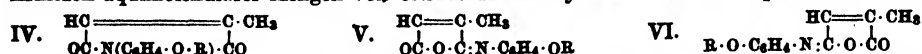
N- β -Naphthyl-citraconimid $C_{15}H_{11}O_2N = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von Citraconsäure und β -Naphthylamin auf 170–180° (MORAWSKI, GLÄSER, *M.* 9, 289). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 110°. Löslich in Chloroform, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Eisessig; löst sich bei 17° in 155,5 Tln. und bei Siedehitze in 3,4 Tln. Alkohol von 93,2 Gew.-%.

N-[3-Methoxy-phenyl]-citraconimid $C_{11}H_{11}O_2N$, Formel I; vielleicht auch **N-[3-Methoxy-phenyl]-citraconisimid** $C_{11}H_{11}O_2N$, Formel II oder III. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Citraconsäureanhydrid und *o*-Anisidin im Kohlendioxyd-Strom



auf 130–150° (Purtti, *B.* 39, 2767; *G.* 36 II, 365; 40 I [1910], 555). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). *F.*: 98–99°. Löslich in Äther und Aceton. — Gibt mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden eine violette Färbung.

N-[4-Oxy-phenyl]-citraconimid $C_{11}H_{11}O_2N$, Formel IV (*R* = H), vielleicht auch **N-[4-Oxy-phenyl]-citraconisimid** $C_{11}H_{11}O_2N$, Formel V oder VI (*R* = H). *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Citraconsäureanhydrid und 4-Amino-phenol auf 150°



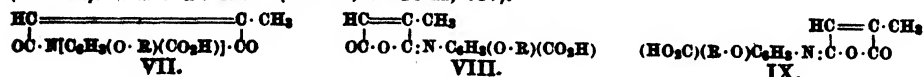
(Purtti, *B.* 39, 2767; *G.* 36 II, 365; 40 I [1910], 528). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Aceton). *F.*: 170°. Löslich in Alkalien. — Gibt mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden eine violette Färbung.

N-[4-Methoxy-phenyl]-citraconimid $C_{12}H_{13}O_2N$, Formel IV (*R* = CH_3), vielleicht auch **N-[4-Methoxy-phenyl]-citraconisimid** $C_{12}H_{13}O_2N$, Formel V oder VI (*R* = CH_3) (s. o.). *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Citraconsäureanhydrid und *p*-Anisidin im Kohlendioxydstrom auf 150° (Purtti, *B.* 39, 2768; *G.* 36 II, 366; 40 I [1910], 529). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 121–122°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. — Gibt mit Alkoholen und enolisierbaren Ketonen in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden violette Verbindungen; auch beim Zusammenschmelzen mit Alkalihydroxyden entstehen violette Verbindungen.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-citraconimid $C_{13}H_{15}O_2N$, Formel IV (*R* = C_2H_5), vielleicht auch **N-[4-Äthoxy-phenyl]-citraconisimid** $C_{13}H_{15}O_2N$, Formel V oder VI (*R* = C_2H_5) (s. o.). *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Citraconsäureanhydrid und *p*-Phenetidin im Kohlendioxydstrom auf 150° (Purtti, *B.* 39, 2768; *G.* 36 II, 366; 40 I [1910], 530). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 112,5°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. — Gibt mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge oder beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden eine violette Färbung. — Verbindung mit Natriumäthylat $C_{13}H_{15}O_2N + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{ONa}$. *B.* Aus **N-[4-Äthoxy-phenyl]-citraconimid** und Natriumäthylat in Xylol unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit (*P.*, *G.* 36 II, 724). Rotviolettes Pulver. Entfärbt sich teilweise bei 95–100°, sintert bei ca. 200°, schmilzt nicht bis 300°. Löslich in Alkohol, Amylalkohol, Aceton, Essigester und Wasser mit rotvioletter Farbe, schwer löslich in warmem Benzol und Benzin, unlöslich in Petroläther, Äther und Schwefelkohlenstoff. Die Lösung in Wasser verblaßt schnell. — Verbindung mit Natriumisoamylat $C_{13}H_{15}O_2N + \text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{ONa}$. Rotviolettes Pulver. Sintert bei 95° unter Braunfärbung, zersetzt sich bei 140–150° (*P.*, *G.* 36 II, 729). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Essigester mit violetter Farbe, schwer in Benzol, unlöslich in Benzin und Petroläther. — Verbindung mit Borneol-Natrium $C_{13}H_{15}O_2N + \text{C}_{10}\text{H}_{17}\cdot\text{ONa}$. Rotviolettes Pulver. Wird bei 90° dunkel, sintert bei 180° und schmilzt unter Zersetzung bei 195–210° (*P.*, *G.* 36 II, 731). — Verbindung mit Aceton-Natrium $C_{13}H_{15}O_2N + \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{ONa}$. Rotviolettes Pulver (*P.*, *G.* 36 II, 732).

N-[3-Carboxy-phenyl]-citraconimid $C_{11}H_9O_4N = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CO}_2\text{H}$. *B.* Beim Kochen äquimolekularer Mengen von Citraconsäure und 3-Amino-benzoesäure in Wasser (MICHAEL, PALMER, *Am.* 9, 201). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 218°. Löslich in heißem Alkohol; unlöslich in verd. Salzsäure, löslich in Alkalilauge.

N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-citraconimid $C_{12}H_9O_5N$, Formel VII (*R* = H), vielleicht auch **N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-citraconisimid** $C_{12}H_9O_5N$, Formel VIII oder IX (*R* = H). Gelb. *F.*: 220° (Purtti, *G.* 36 II, 737).



N-[4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-citraconimid $C_{13}H_{11}O_5N$, Formel VII (*R* = CH_3), vielleicht auch **N-[4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-citraconisimid** $C_{13}H_{11}O_5N$, Formel VIII oder IX (*R* = CH_3) (s. o.). Gelb. *F.*: 224–225° (Purtti, *G.* 36 II, 737).

N-[4-Dimethylamino-phenyl]-citraconimid $C_{13}H_{17}O_2N_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$. *B.* Aus 4-Amino-dimethylanilin und Citraconsäure beim Kochen in wäBr. Lösung (FRIEDER, *J. pr.* [2] 74, 301). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 161,5°.

N-Anilino-citraconimid, N-Phenyl-N'-N'-citraconyl-hydrasin, β,β -Citraconyl-phenylhydrasin $C_{11}H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen einer wäBr. Lösung von Citraconsäure mit Phenylhydrazin (MICHAEL, PALMER, *Am. J.* 9, 201). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F:* 160°. Schwer löslich in kaltem Wasser; unlöslich in verd. Salzsäure.

N-[4-Nitro-anilino]-citraconimid, N-[4-Nitro-phenyl]-N'-N'-citraconyl-hydrasin, β,β -Citraconyl-4-nitro-phenylhydrasin $C_{11}H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Citraconsäure und 4-Nitro-phenylhydrazin (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 307, 312). — Bräunlichrote Nadeln (aus Alkohol). *F:* 205°. Unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform.

N-p-Toluidino-citraconimid, N-p-Tolyl-N'-N'-citraconyl-hydrasin, β,β -Citraconyl-p-tolylhydrasin $C_{11}H_{12}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Citraconsäure und p-Tolylhydrazin in wäBr. Lösung (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 311). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F:* 169°.

N-[2,4-Dimethyl-anilino]-citraconimid, N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-N'-N'-citraconyl-hydrasin $C_{13}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. Orangerote Krystalle (aus Alkohol). *F:* 129° (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 311).

N-Acetylanilino-citraconimid, N-Phenyl-N-acetyl-N'-N'-citraconyl-hydrasin, α -Acetyl- β,β -citraconyl-phenylhydrasin $C_{13}H_{12}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Behandeln von N-Anilino-citraconimid mit Acetylchlorid (MICHAEL, *B.* 19, 1387). — *F:* 94°.

N-[N-Acetyl-4-nitro-anilino]-citraconimid, N-[4-Nitro-phenyl]-N-acetyl-N'-N'-citraconyl-hydrasin, α -Acetyl- β,β -citraconyl-4-nitro-phenylhydrasin $C_{13}H_{10}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln von N-Acetylanilino-citraconimid mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (MICHAEL, *B.* 19, 1387). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). *F:* 124°. — Beim Erwärmen mit Natriumdicarbonat-Lösung entsteht eine bei 206—207° schmelzende Verbindung (orange gelbe Prismen) (β,β -Citraconyl-4-nitro-phenylhydrazin?).

Chlorcitraconsäure-anil $C_{11}H_8O_3NCl = \begin{array}{c} ClC \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} = C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Chlorcitraconanildichlorid (S. 255) mit Wasser oder besser mit verd. Alkohol (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, *A.* 295, 58). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 135°. K_{p10} : 190°. — Beim Erwärmen mit Barytwasser auf 50—60° entsteht Chlorcitraconsäure-monoanilid, beim Erwärmen mit Anilin in Alkohol auf 100° α -Anilino-citraconsäure-anil (Syst. No. 3237).

1-Phenyl-4-chlor-5(oder 2)-oxy-5(oder 2)-methoxy-2(oder 5)-oxo-3-methyl- Δ^2 -pyrrolin, [Chlorcitraconsäure - anil] - mono - monomethylacetal $C_{12}H_{13}O_3NCl = \begin{array}{c} ClC \\ | \\ (CH_3 \cdot O)(HO)C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} = C \cdot CH_3$ oder $\begin{array}{c} ClC \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C(OH)(O \cdot CH_3) \end{array} = C \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorcitraconanildichlorid (S. 255) und Methylalkohol bei Ausschluß von Wasser (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, *A.* 295, 62). — Krystalle (aus Methanol oder Petroläther). *F:* 114°.

1-Phenyl-4-chlor-5.5(oder 2.2)-diphenoxy-2(oder 5)-oxo-3-methyl- Δ^2 -pyrrolin, [Chlorcitraconsäure - anil] - mono - diphenylacetal $C_{23}H_{19}O_3NCl = \begin{array}{c} ClC \\ | \\ (C_6H_5 \cdot O)_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} = C \cdot CH_3$ oder $\begin{array}{c} ClC \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C(O \cdot C_6H_5)_2 \end{array} = C \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorcitraconanildichlorid (S. 255) und Phenol durch Kochen in Benzol (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, *A.* 295, 63). — Blättrige Krystalle (aus Benzin). *F:* 125°.

1-Phenyl-4-chlor-2(oder 5)-oxo-5(oder 2)-imino-3-methyl- Δ^2 -pyrrolin, Monoimid des Chlorcitraconsäure-anils $C_{11}H_8ON_2Cl = \begin{array}{c} ClC \\ | \\ HN : C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} = C \cdot CH_3$ oder $\begin{array}{c} ClC \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C : NH \end{array} = C \cdot CH_3$. *B.* Aus Chlorcitraconanildichlorid (S. 255) und Ammoniak in alkoholisch-ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, *A.* 295, 61). — Gelbe Nadeln (aus Äther). *F:* 116°. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes.

1-Phenyl-4-chlor-2(oder 5)-oxo-5(oder 2)-phenylimino-3-methyl- Δ^2 -pyrrolin, Monoanil des Chlorcitraconsäure-anils $C_{17}H_{13}ON_2Cl = \begin{array}{c} ClC \\ | \\ C_6H_5 : N : C \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} = C \cdot CH_3$ oder $\begin{array}{c} ClC \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C : N \cdot C_6H_5 \end{array} = C \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Chlorcitraconanildichlorid (S. 255)

mit 3 Mol Anilin in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff auf dem Wasserbad (ANSCUTZ, MEYERFELD, A. 295, 60). — Hellgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 125°. — Beim Erhitzen mit Anilin und 95%igem Alkohol im Rohr auf 120° entsteht α -Anilino-citraconsäure-anil (Syst. No. 3237).

Bromcitraconsäure-imid $C_8H_4O_2NBr = \begin{array}{c} BrC \equiv C \cdot CH_2 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Bei 6–8-stdg. Er-

hitzen von 1 Mol Brenzweinsäureimid mit 2 Mol Brom im Rohr auf 140–150° (MENDINI, G. 15, 182). Aus 1 Mol Citraconimid und 1 Mol Brom im Rohr bei 150° (M., G. 15, 185). — F: 179–182°. Sublimiert in Blättchen. Leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser. Reagiert schwach sauer. — $AgC_8H_4O_2NBr$.

Bromcitraconsäure-anil $C_{11}H_8O_2NBr = \begin{array}{c} BrC \equiv C \cdot CH_2 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus äquimole-

kularen Mengen Citradibrombrenzweinsäureanil und Anilin in Äther (FIGHTER, PREISWERK, B. 35, 1626). Beim Erwärmen von Mesadibrombrenzweinsäure mit Anilin und Wasser auf dem Wasserbad (F., Pr., B. 35, 1626 Anm. 1). Bei kurzem Erwärmen oder mehrtägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur einer Lösung von saurem bromcitraconsaurem Anilin in Wasser (MICHAEL, Am. 9, 191). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144,5–145,5° (M.; F., Pr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser und verd. Salzsäure (M.). — Bei der Einw. von Anilin entsteht α -Anilino-citraconsäure-anil (Syst. No. 3237) (F., Pr.).

Bromcitraconsäure-[4-brom-anil] $C_{11}H_8O_2NBr_2 = CH_2 \cdot C_6H_4BrN \cdot C_6H_4Br$. B. Aus 1 Mol Citraconsäure-anil und 2 Mol Brom in Wasser bei Zimmertemperatur (MORAWSKI, KLAUDY, M. 8, 402). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Ist sublimierbar. — Beim Kochen mit Ammoniak entsteht 4-Brom-anilin, neben anderen Produkten.

Bromcitraconsäure-o-tolylimid $C_{12}H_{10}O_2NBr = CH_2 \cdot C_6H_4BrN \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus Citradibrombrenzweinsäure-o-tolyimid und o-Toluidin in Äther bei Zimmertemperatur (FIGHTER, J. pr. [2] 74, 301). — Bläßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119°.

Bromcitraconsäure-p-tolylimid $C_{12}H_{10}O_2NBr = CH_2 \cdot C_6H_4BrN \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von Mesadibrombrenzweinsäure mit p-Toluidin in Wasser auf dem Wasserbad (FIGHTER, J. pr. [2] 74, 300). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 140°.

Bromcitraconsäure- α -naphthylimid $C_{16}H_{10}O_2NBr = CH_2 \cdot C_{10}H_7BrN \cdot C_{10}H_7$. B. Beim Kochen von Citradibrombrenzweinsäure- α -naphthylimid mit α -Naphthylamin in Äther (FIGHTER, J. pr. [2] 74, 302). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 169°.

Bromcitraconsäure-[4-brom-naphthyl-(1)-imid] $C_{16}H_{10}O_2NBr_2 = CH_2 \cdot C_{10}H_7BrN \cdot C_{10}H_7Br$. B. Aus 1 Mol N- α -Naphthyl-citraconimid und 2 Mol Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur (MORAWSKI, GLÄSER, M. 9, 290). — Bläßgelbe Säulen (aus Aceton). Monoklin prismatisch (VEBA; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 390). — Liefert beim Kochen mit 50%iger Kalilauge 4-Brom-naphthylamin-(1).

Bromcitraconsäure- β -naphthylimid $C_{16}H_{10}O_2NBr = CH_2 \cdot C_{10}H_7BrN \cdot C_{10}H_7$. Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 185° (FIGHTER, J. pr. [2] 74, 303).

Bromcitraconsäure-[x-brom-naphthyl-(2)-imid] $C_{16}H_{10}O_2NBr_2 = CH_2 \cdot C_{10}H_7BrN \cdot C_{10}H_7Br$. B. Aus 1 Mol N- β -Naphthyl-citraconimid und 2 Mol Brom in Eisessig bei Zimmertemperatur (MORAWSKI, GLÄSER, M. 9, 292). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 181°. — Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge x-Brom-naphthylamin-(2) vom Schmelzpunkt 75–79°.

Bromcitraconsäure-[4-dimethylamino-anil] $C_{11}H_{12}O_2N_2Br = CH_2 \cdot C_6H_4BrN \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. Aus N-[4-Dimethylamino-phenyl]-citraconimid beim Behandeln mit Brom (FIGHTER, J. pr. [2] 74, 302). — Gelbrote Nadelchen (aus Alkohol). F: 125°.

N-Anilino-[bromcitraconsäure-imid], N-Phenyl-N'-bromcitraconyl-hydrazin,

β,β -Bromcitraconyl-phenylhydrazin $C_{11}H_8O_2N_2Br = \begin{array}{c} BrC \equiv C \cdot CH_2 \\ | \\ OC \cdot N(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Aus β,β -Citraconyl-phenylhydrazin und Brom (FIGHTER, J. pr. [2] 74, 309). — Gelbe Krystalle (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 136°.

Dibromcitraconsäure-imid $C_8H_4O_2NBr_2 = \begin{array}{c} BrC \equiv C \cdot CH_2Br \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erhitzen

von 1 Mol Brenzweinsäure-imid mit 3 Mol Brom oder von 1 Mol Citraconsäure-imid mit 2 Mol Brom im Rohr auf 140–150° (MENDINI, G. 15, 184). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder durch Sublimation). Leichter löslich in Wasser und Alkohol als Bromcitraconsäure-imid.

5. **2,5-Dioxo-3-methylen-pyrrolidin, Itaconsdure-imid, Itaconimid**
 $C_5H_5O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C:CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$

N-[4-Oxy-phenyl]-itaconimid $C_{11}H_9O_3N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} C:CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot OH) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Itaconsäureanhydrid und 4-Amino-phenol im Kohlendioxydstrom auf 130° (PIUTTI, B. 39, 2787; G. 36 II, 365; 40 I [1910], 542). — Gelbe Nadeln. F: 104—105°. — Gibt mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge sowie beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden eine violette Färbung.

N-[4-Methoxy-phenyl]-itaconimid $C_{15}H_{11}O_3N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Itaconsäureanhydrid und p-Anisidin im Kohlendioxydstrom auf 130° (PIUTTI, B. 39, 2787; G. 36 II, 365; 40 I [1910], 543). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 101—102°. Löslich in Aceton, unlöslich in Chloroform, Petroläther und Benzol. — Gibt mit Natronlauge und Natriumäthylat-Lösung eine intensive, rotviolette Färbung.

N-[4-Äthoxy-phenyl]-itaconimid $C_{17}H_{15}O_3N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot N \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Itaconsäureanhydrid und p-Phenetidin im Kohlendioxydstrom auf 130° (PIUTTI, B. 39, 2787; G. 36 II, 365; 40 I [1910], 544). — Gelbe Nadeln. F: 99—100°. Löslich in Alkohol und warmem Aceton, unlöslich in Chloroform, Petroläther und Benzol. — Gibt mit Natronlauge und Kalilauge eine rotviolette Färbung.

6. **[Cyclopropan-dicarbonsdure-(1.2)]-Amid** $C_5H_5O_2N = \begin{array}{c} CH \cdot CO \\ / \quad \backslash \\ H_2C \quad CH \\ \backslash \quad / \\ CH \cdot CO \end{array} \cdot NH$.

[Cyclopropan-dicarbonssäure-(1.2)]-anil $C_{11}H_9O_2N = \begin{array}{c} CH \cdot CO \\ / \quad \backslash \\ H_2C \quad CH \\ \backslash \quad / \\ CH \cdot CO \end{array} \cdot N \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. PERKIN, Soc. 87, 359. — B. Durch Erhitzen von Cyclopropan-dicarbonssäure-(1.2)-monoanilid auf 200° (GREGORY, PERKIN, Soc. 83, 788). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Methanol). F: 98° (G., P.).

3. Dioxo-Verbindungen $C_6H_5O_2N$.

1. **4,6-Dioxo-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin** $C_6H_5O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 4,6-Dioxy-2-methyl-pyridin, S. 163.

6. **Oxo-4-phenylhydrazono-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin** $C_{15}H_{13}ON_3 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C \cdot (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot OH \\ | \qquad \qquad | \\ OC \text{---} NH \text{---} C \cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 6-Oxy-4-[β-phenyl-hydrazino]-2-methyl-pyridin, Syst. No. 3447.

2. **2,6-Dioxo-3-methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, γ-Methyl-glutaconsdure-imid** $C_6H_5O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH \cdot C \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-3-methyl-pyridin, S. 165.

5.5. **Dibrom-2,6-dioxo-3-methyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, α,α-Dibrom-γ-methyl-glutaconsäure-imid** $C_6H_5O_2NBr_2 = \begin{array}{c} Br_2C \cdot CH \cdot C \cdot CH_3 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. Zur Konstitution vgl.

RUHEMANN, B. 27, 1272. — B. Durch Einw. von Bromwasser auf 2,6-Dioxy-3-methyl-pyridin in salzsaurer Lösung (R., B. 26, 1560). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 145° (Zers.); leicht löslich in verd. Kalilauge (R., B. 26, 1560). — Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Alkali (R., B. 26, 1560). Liefert mit Phenylhydrazin 5-Benzolazo-2,6-dioxy-3-methyl-pyridin (Syst. No. 3448) (R., B. 27, 1272).

3. **2,6-Dioxo-3-methyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, α-Methyl-glutaconsdure-imid** $C_6H_5O_2N = \begin{array}{c} HC \cdot CH \cdot CH_2 \\ | \qquad \qquad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-3-methyl-pyridin, S. 165.

α -Methyl-glutaconsäure-anil $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} HC=CH-CH\cdot CH_3 \\ | \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen trans- β -Methyl-glutaconsäure (Bd. II, S. 775) und Anilin auf 150° (FISCHER, POMMER, A. 370, 71). — Nadeln (aus Essigester). F: 229°.

4. 2,6-Dioxy-4-methyl-1,2,3,6-tetrahydro-pyridin, β -Methyl-glutaconsäure-imid $C_9H_7O_2N = \begin{array}{c} H_2C\cdot C(CH_3):CH \\ | \\ OC-NH-CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-4-methyl-pyridin, S. 165.

β -Methyl-glutaconsäure-anil $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C\cdot C(CH_3):CH \\ | \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen von trans- β -Methyl-glutaconsäure und Anilin (FISCHER, SCHWAB, A. 348, 255). — Krystalle (aus Benzol). F: 166°. $K_{P_{14}}$: 186°.

β -Methyl-glutaconsäure-p-tolylimid $C_{13}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-C(CH_3)=CH \\ | \\ OC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen von trans- β -Methyl-glutaconsäure und p-Toluidin (FISCHER, SCHWAB, A. 348, 255). — Nadeln (aus Benzol). F: 164°. $K_{P_{13}}$: 236–240°.

5. 2,5-Dioxy-3-äthyl- Δ^2 -pyrrolin, Äthylmaleinsäure-imid $C_8H_7O_2N = \begin{array}{c} HC=C\cdot C_2H_5 \\ | \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$

Äthylmaleinsäure-anil, Methylcitraconsäure-anil $C_{13}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} HC=C\cdot C_2H_5 \\ | \\ OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CO \end{array}$. B. Durch Kochen äquimolekularer Mengen von Methylcitraconsäure und Anilin in Wasser (FISCHER, GOLDBABER, B. 37, 2383). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 108–109°. — Liefert mit Brom in Chloroform α,α' -Dibrom- α -äthyl-bernsteinsäure-anil (S. 386).

6. 2,5-Dioxy-3,4-dimethyl- Δ^2 -pyrrolin, Dimethylmaleinsäure-imid, Pyrocinchonsäure-imid, Pyrocinchonimid $C_8H_7O_2N = \begin{array}{c} CH_3\cdot C=C\cdot CH_3 \\ | \\ OC\cdot NH\cdot CO \end{array}$. B.

Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Dimethylmaleinsäure-dimethylester bzw. -diäthylester mit methylalkoholischem bzw. alkoholischem Ammoniak im Rohr auf ca. 105° (MOLINARI, B. 33, 1411, 1416). Aus Dimethylmaleinsäure-anhydrid durch Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf dem Wasserbad (RACH, A. 234, 48) oder mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (WEIDEL, BRIX, M. 3, 610; OTTO, BECKURTS, B. 18, 835; ROSSI, G. 36 II, 862) oder durch Einw. von flüssigem Ammoniak im Autoklaven bei gewöhnlicher Temperatur (R., G. 36 II, 863). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Triklin pinakoidal (BREXIN, M. 3, 611; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 474). F: 118° (unkorr.) (W., BRIX; RO.), 118–119° (O., BE.; MO.), 113° (RACH; RO.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen (W., BRIX; MO.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Wasser (W., BRIX). Besitzt einen brennend süßen, hinterher bitteren Geschmack und einen schwachen, an Jodoform erinnernden Geruch (W., BRIX; O., BE.); riecht phenolartig (Mo.). — Liefert bei der Verseifung mit Barytwasser α -Methyl-itaconsäure (Mo.). — Kupfersalz. Himmelblaue Krystallmasse (LEY, WERNER, B. 40, 707). Löst sich in heißem Alkohol mit gelbbrauner Farbe. — Kupfer-natriumsalz. Dunkelviolettrote Krystalle (L., W.). Löst sich in heißem Alkohol mit gelbbrauner Farbe; wird durch Wasser zersetzt.

N-Phenyl-pyrocinchonimid, Pyrocinchonanil $C_{15}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_4O_2N\cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von Dimethylmaleinsäure-anhydrid mit Anilin auf 180–190° (RACH, A. 234, 49). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol).

N-[4-Oxy-phenyl]-pyrocinchonimid $C_{15}H_{11}O_3N = (CH_3)_2C_4O_2N\cdot C_6H_4\cdot OH$. B. Aus Pyrocinchonsäureanhydrid und 4-Amino-phenol in heißem Alkohol oder Aceton (FRUTTI, G. 40 I [1910], 546). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 200°; wird aus der alkoh. Lösung durch Wasser als farbloser, krystalliner Niederschlag ausgefällt, der bei annähernd derselben Temperatur schmilzt wie die gelben Krystalle; die farblose Form entsteht auch beim Pulverisieren der gelben Form (P., G. 40 I, 547). Die gelbe Form löst sich nur in heißer Soda-

Lösung, und zwar ohne Farbe, die farblose Form löst sich in Soda-Lösung auch in der Kälte mit vorübergehender gelber Farbe (P., G. 40 I, 547; vgl. a. P., B. 39, 2767; G. 36 II, 365).

N.N'-o-Phenylen-di-pyrocinchonimid, N.N;N'.N'-Dipyrocinchonyl-o-phenylendiamin $C_{18}H_{16}O_4N_4 = [(CH_3)_2C_4O_2N]_2C_6H_4$. B. Aus 2 Mol Pyrocinchonsäureanhydrid und 1 Mol o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung oder durch Verschmelzen im Kohlendioxyd-Strom (ROSSI, G. 34 II, 449). — Nadeln. F: 139—140°.

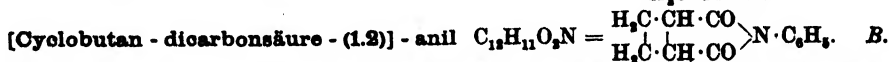
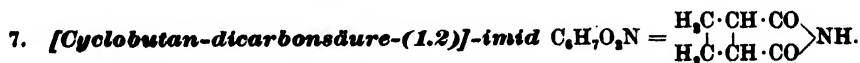
N-[8-Amino-phenyl]-pyrocinchonimid, N.N-Pyrocinchonyl-m-phenylendiamin $C_{18}H_{16}O_4N_4 = [(CH_3)_2C_4O_2N]_2C_6H_4$. B. Aus äquimolekularen Mengen Pyrocinchonsäureanhydrid und m-Phenylendiamin beim Verschmelzen im Kohlendioxyd-Strom oder durch Vermischen der alkoh. Lösungen (ROSSI, G. 34 II, 447). — Gelbgrüne Krystalle. F: 160°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform.

N.N'-m-Phenylen-di-pyrocinchonimid, N.N;N'.N'-Dipyrocinchonyl-m-phenylendiamin $C_{18}H_{16}O_4N_4 = [(CH_3)_2C_4O_2N]_2C_6H_4$. B. Aus 2 Mol Pyrocinchonsäureanhydrid und 1 Mol m-Phenylendiamin beim Verschmelzen im Kohlendioxyd-Strom oder beim Vermischen der alkoh. Lösungen (ROSSI, G. 34 II, 449). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Alkohol + Aceton). F: 175°.

N-[4-Amino-phenyl]-pyrocinchonimid, N.N-Pyrocinchonyl-p-phenylendiamin $C_{18}H_{16}O_4N_4 = [(CH_3)_2C_4O_2N]_2C_6H_4$. B. Aus äquimolekularen Mengen Pyrocinchonsäureanhydrid und p-Phenylendiamin beim Verschmelzen im Kohlendioxyd-Strom oder beim Vermischen der alkoh. Lösungen (ROSSI, G. 34 II, 448). — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln. F: 140°. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform.

N.N'-p-Phenylen-di-pyrocinchonimid, N.N;N'.N'-Dipyrocinchonyl-p-phenylendiamin $C_{18}H_{16}O_4N_4 = [(CH_3)_2C_4O_2N]_2C_6H_4$. B. Aus 2 Mol Pyrocinchonsäureanhydrid und 1 Mol p-Phenylendiamin beim Verschmelzen im Kohlendioxyd-Strom oder beim Vermischen der alkoh. Lösungen (ROSSI, G. 34 II, 450). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Aceton). Bräunt sich oberhalb 200°, schmilzt bei 285°.

N - Anilino - pyrocinchonimid, N - Phenyl - N'.N' - pyrocinchonyl - hydrazin, β,β -Pyrocinchonyl-phenylhydrazin $C_{18}H_{16}O_4N_4 = (CH_3)_2C_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus Pyrocinchonsäureanhydrid durch Kochen mit Phosphoräthylchlorid und Behandeln des entstandenen Pyrocinchonsäurechlorids mit Phenylhydrazin in Äther (ORTO, HOLST, J. pr. [2] 42, 73). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 187°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.



Durch kurzes Kochen von [Cyclobutan-dicarbon säure-(1.2)]-anhydrid mit überschüssigem Anilin (PERKIN, B. 26, 2244; Soc. 65, 584). — Nadeln (aus Methanol). F: 127°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Petroläther und kaltem Wasser.

4. Dioxo-Verbindungen $C_7H_6O_4N$.

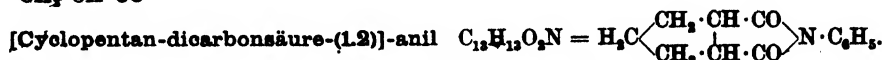
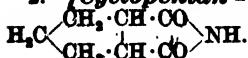
1. **2.5-Dioxo-3-methyl-4-äthyl- Δ^2 -pyrrolin, Methyläthylmaleinsäureimid** $C_7H_6O_4N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array} = C \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. KÜSTER, B. 35, 2948. — B.

Durch Erhitzen von Methyläthylmaleinsäureanhydrid mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130° (K., A. 345, 18). Beim Erhitzen des Anhydrids der dreibasischen Hämatinsäure (Bd. XVIII, S. 464) mit alkoh. Ammoniak auf 125—130° (K., B. 33, 3023; A. 315, 211). Aus Biliwerdinsäure (Syst. No. 3367) bei der trocknen Destillation (K., A. 345, 23) oder beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 130° (K., B. 33, 3023; A. 315, 208; 345, 19). — Besitzt einen an Jodoform und Phenol erinnernden Geruch (K., A. 315, 209). Blättchen oder Nadeln. F: 68—69° (PILOTY, QUITMANN, B. 42, 4699); schmilzt je nach der Art des Erhitzens bei 72,5° (K., A. 315, 209) oder schon bei 66—67° (K., A. 345, 18). Flüchtig mit Wasser- und Alkoholdampf; sublimierbar; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser (K., A. 315, 209). — Liefert bei der Verseifung mit Barytwasser das Bariumsalz der Methyläthylmaleinsäure und das Bariumsalz einer Säure $C_7H_{10}O_4$ (S. 414) (K., B. 33, 3023; A. 315, 212).

Säure $C_7H_{10}O_4$, vielleicht eine α,γ -Dimethyl-itaconsäure (KÜSTER, WELLER, H. 99 [1917], 231). B. Das Bariumsalz entsteht neben dem der Methyläthylmaleinsäure beim Erhitzen von Methyläthylmaleinsäure-imid mit Barytwasser (K., B. 38, 3023; A. 315, 216). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175—176° (Zers.) (K.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (K.). — Wird durch Kaliumpermanganat in kalter Soda-Lösung zersetzt (K.). — $CaC_7H_9O_4 + H_2O$. Nadeln. Wird bei 140° noch nicht wasserfrei (K.). — $BaC_7H_9O_4 + H_2O$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (K.).

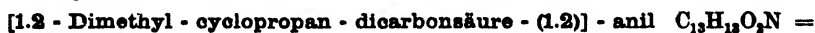
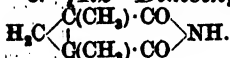
Methyläthylmaleinsäure-anil $C_{13}H_{13}O_2N = (CH_3)(C_2H_5)C_4O_2N \cdot C_6H_5$. B. Aus Methyläthylmaleinsäureanhydrid und Anilin beim Erhitzen in wäbr. Lösung (FICHTER, RUDIN, B. 37, 1617). — Gelbliches Öl. Kp_{14} : 184°.

2. [Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.2)]-imid $C_7H_9O_2N =$



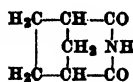
B. Aus dem Anhydrid der cis-Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.2) durch Kochen mit überflüssigem Anilin (PERKIN, Soc. 65, 589). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther), Nadeln (aus Wasser). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther.

3. [1.2-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)]-imid $C_7H_9O_2N =$



$H_2C \begin{array}{c} \diagup C(CH_3) \cdot CO \\ \diagdown C(CH_3) \cdot CO \end{array} N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 1.2-Dimethyl-cyclopropan-dicarbonensäure-(1.2)-monoanilid auf 170° (PAOLINI, G. 30 II, 505). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°.

4. [Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3)]-imid, Norcampher-säureimid $C_7H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Schmelzen von cis-Cyclopentan-dicarbonensäure-(1.3)-diamid (POPFISCHILL, B. 31, 1957). — Tafeln (aus Wasser). F: 154—155°. Destilliert oberhalb 360°.



5. Dioxo-Verbindungen $C_8H_{11}O_2N$.

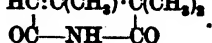
1. 4.6-Dioxo-2.5.5-trimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_8H_{11}O_2N =$

$(CH_3)_2C \cdot CO \cdot CH$
 $OC \cdot NH \cdot \dot{C} \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von konz. Ammoniak auf α,α -Dimethyl- γ -acetyl-acetessigsäure-methylester (CONRAD, GAST, B. 31, 1342). — Krystalle (aus Benzol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser, schwer in Äther.

6 - Oxo - 4 - phenylhydrazono - 2.5.5 - trimethyl - 1.4.5.6 - tetrahydro - pyridin

$C_{14}H_{17}ON_2 =$
 $(CH_3)_2C \cdot C \cdot (N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH$
 $OC \quad \quad \quad NH \quad \quad \quad \dot{C} \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von 4.6-Dioxo-2.5.5-trimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin mit essigsaurem Phenylhydrazin in verd. Alkohol (CONRAD, GAST, B. 31, 1343). — Gelbe Blättchen. F: 155°.

2. 2.6-Dioxo-3.3.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, α,α,β -Trimethyl-glutaconsäure-imid $C_8H_{11}O_2N =$



α,α,β -Trimethyl-glutaconsäure-anil $C_{14}H_{15}O_2N =$
 $HC \cdot C(CH_3) \cdot C(CH_3)_2$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$. B. Beim Erhitzen von α,α,β -Trimethyl-glutaconsäure-monoanilid (PERKIN, THORPE, Soc. 71, 1186). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 148°.

3. **2,5-Dioxo-3-methyl-4-propyl- Δ^3 -pyrrolin, Methylpropylmaleinsäureimid** $C_8H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erhitzen von Methylpropylmaleinsäureanhydrid mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130° (KÜSTER, HAAS, B. 37, 2471; A. 346, 19). — Nadeln (aus stark verd. Ammoniak). Besitzt einen an Jodoform erinnernden Geruch (K., H.). F: 56–57° (K., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, Petroläther und Benzol, schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser (K., H.). — Trockne Destillation mit Zinkstaub: BURACZEWSKI, MAROHELEWSKI, H. 47, 332.

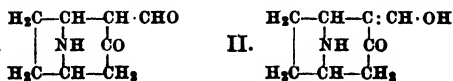
4. **2,5-Dioxo-3-methyl-4-isopropyl- Δ^3 -pyrrolin, Methylisopropylmaleinsäureimid** $C_8H_{11}O_2N = \begin{array}{c} (CH_3)_2CH \cdot C \equiv C \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erhitzen von Methylisopropylmaleinsäureanhydrid mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130° (KÜSTER, HAAS, B. 37, 2473; A. 346, 20). — Krystallmasse. Der Geruch erinnert an Jodoform. F: 44–45°.

5. **2,5-Dioxo-3,4-diäthyl- Δ^3 -pyrrolin, Diäthylmaleinsäureimid, Xeronsäureimid** $C_8H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Durch Erhitzen von Xeronsäureanhydrid mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160° (KÜSTER, HAAS, A. 346, 21; K., H. 55, 517). — Dickflüssiges Öl. Kp: 138–140° (K.).

N-p-Tolyl-xeronsäureimid $C_{15}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2C_2O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von Xeronsäureanhydrid mit p-Toluidin und Wasser (FICHTER, OBLADEN, B. 42, 4706). — Nadeln (aus Petroläther). F: 107°.

6. **2,5-Dioxo-4-äthyl-3-äthyliden-pyrrolidin, α -Äthyl- α' -äthyliden-succinimid, γ -Methyl- α -äthyl-itaconsäureimid** $C_8H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_2H_5 \cdot HC \equiv C \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Durch Kochen von [γ -Methyl- α -äthyl-itaconsäure]-anhydrid mit p-Toluidin (FICHTER, OBLADEN, B. 42, 4707). — Nadeln (aus Petroläther). F: 88°. Kp₁₂: 220°.

7. **3,2¹-Dioxo-2-methyl-nortropin, 2-Formyl-nortropinon** bzw. **2¹-Oxy-3-oxo-2-methylen-nortropin, 2-Oxymethylen-nortropinon** $C_8H_{11}O_2N$, Formel I bzw. II.



2-Formyl-tropinon bzw. 2-Oxymethylen-tropinon $C_8H_{11}O_2N = CH_2 \cdot NC_6H_4O \cdot CHO$ bzw. $CH_2 \cdot NC_6H_4O \cdot CH \cdot OH$. B. Aus Tropinon durch Einw. von Isoamylformiat in Gegenwart von Natriumäthylat in Äther (WILLSTÄTTER, IGLAUER, B. 33, 361). — Krystalle mit 1 H₂O (aus absol. Alkohol). F: 128–128,5° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther. Verharzt bei längerem Aufbewahren. — Reduziert FEHLINGSche Lösung beim Erwärmen. Spaltet beim Behandeln mit Alkalilauge sowie beim Erwärmen mit Soda-Lösung, Mineralsäuren oder alkoh. Salzsäure Ameisensäure ab. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßriger oder alkoholischer Lösung eine rotviolette Färbung. — Pikrat $C_8H_{11}O_2N + C_6H_5O_2N_3$. Blättchen (aus Wasser). F: 177° (Zers.).

2-Phenyliminomethyl-tropinon bzw. 2-Anilinomethylen-tropinon $C_{15}H_{15}ON = CH_2 \cdot NC_6H_4O \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5$ bzw. $CH_2 \cdot NC_6H_4O \cdot CH \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus 2-Oxymethylen-tropinon und Anilin in Eisessig im Wasserbad (WILLSTÄTTER, IGLAUER, B. 33, 363). — Nadeln (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Benzol und Äther.

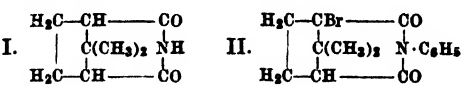
2-Oximinomethyl-tropinon bzw. 2-[Hydroxylamino-methylen]-tropinon $C_8H_{11}O_2N_2 = CH_2 \cdot NC_6H_4O \cdot CH \cdot N \cdot OH$ bzw. $CH_2 \cdot NC_6H_4O \cdot CH \cdot NH \cdot OH$. B. Aus 2-Oxymethylen-tropinon, Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriummethylat in methyalkoholischer Lösung (WILLSTÄTTER, IGLAUER, B. 33, 364). Das Hydrochlorid reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme. — $C_8H_{11}O_2N_2 + HCl$. Tafelchen (aus Alkohol). F: 239° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

6. Dioxo-Verbindungen $C_9H_{13}O_2N$.

1. **3,2'-Dioxo-2-äthyl-nortropin, 2-Acetyl-nortropinon** $C_9H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

2-Acetyl-tropinon $C_9H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NC_7H_9O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Tropinon und Äthylacetat bei Gegenwart von alkoholfreiem Natrium-äthylat (WILLSTÄTTER, IGLATIER, B. 33, 364). — Alkalisch reagierendes Öl. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. — Gibt mit Eisenchlorid eine rotviolette Färbung. — $2C_{10}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Ziegelroter, kristallinischer Niederschlag.

2. **[1.1-Dimethyl-cyclopentan-dicarbonensäure - (2,5)] - imid, Apo-camphersäure-imid, Camphopyrsäure-imid** $C_9H_{13}O_2N$, Formel I.

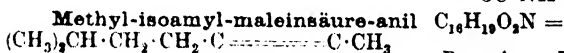


[α -Brom-apocamphersäure]-anil $C_{15}H_{19}O_2NBr$, Formel II. B. Durch Kochen von [α -Brom-apocamphersäure]-anhydrid mit Anilin (GARDNER, Soc. 87, 1521). — Platten (aus Alkohol). F: 149—150°.

[α -Brom-apocamphersäure]-o-tolylimid $C_{16}H_{19}O_2NBr = C_9H_{13}O_2BrN \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog der vorangehenden Verbindung (GARDNER, Soc. 87, 1521). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 155—156°.

7. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{15}O_2N$.

1. **2,5-Dioxo-3-methyl-4-isoamyl- Δ^3 -pyrrolin, Methyl-isoamyl-maleinsäure-imid** $C_{10}H_{15}O_2N =$



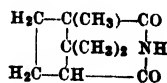
Methyl-isoamyl-maleinsäure-anil $C_{16}H_{19}O_2N =$
 $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ OC \cdot N(C_6H_5) \quad CO \end{array} \cdot C \cdot CH_3$. B. Aus Methyl-isoamyl-maleinsäureanhydrid (Bd. XVII, S. 454) und Anilin in Benzol (AUDEN, PERKIN, ROSE, Soc. 75, 917). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 70°. Ohne Zersetzung destillierbar. Leicht löslich in Äther, Benzol und warmem Alkohol, schwer in Wasser.

2. **Lactam der α -[α -Amino-äthyliden]- ϵ -acetyl-n-capronsäure** $C_{10}H_{15}O_2N =$
 $CH_3 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot C \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ OC \quad NH \end{array} \cdot C \cdot CH_3$. B. Durch mehrtägiges Stehenlassen von α - ϵ -Diacetyl-n-capron-säure-äthylester (Bd. III, S. 760) mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak (KIPPING, PERKIN, Soc. 55, 339). — Krystalle (aus kaltem Methanol). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER, Soc. 55, 340; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 527). F: 233—235° (geringe Zersetzung). Leicht löslich in Eisessig, mäßig in heißem Methanol und Essigester, schwer in Benzol, sehr schwer in Aceton. — Liefert beim Kochen mit Wasser α - ϵ -Diacetyl-n-capronsäure-amid. Beim Stehenlassen mit kalter methyllalkoholischer Kalilauge entstehen α - ϵ -Diacetyl-n-capronsäure und Ammoniak.

Acetylderivat $C_{11}H_{17}O_2N = C_{10}H_{15}O_2N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Bei mehrstündigem Kochen des Lactams mit Essigsäureanhydrid (KIPPING, PERKIN, Soc. 55, 341). — Öl.

3. **[1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-dicarbonensäure - (1,3)]-imid, Camphersäureimid** $C_{10}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

a) **Akt. Camphersäureimid, [d-Camphersäure] - imid** $C_{10}H_{15}O_2N = C_9H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{array} NH$. B. Aus gewöhnlichem α -Isonitroso-



d-campher (Bd. VII, S. 584) durch kurzes Erwärmen der Lösung in konz. Schwefelsäure (ANGELI, B. 26, 58; vgl. MANASSE, B. 26, 242), auch durch Erhitzen mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Eisessig + Essigsäureanhydrid im Rohr auf 100° (M., B. 26, 242), ferner neben d-Camphersäure bei mehrstündigem Erwärmen mit rauchender Salzsäure auf 106° (CLAISEN, M., A. 274, 81). Durch Sättigen von geschmolzener d-Camphersäure mit trockenem Ammoniak und Destillation des Reaktionsprodukts im Ammoniakstrom (BREDT, WORNAST, A. 328, 344). Durch mehrstündiges Erhitzen von d-Camphersäure mit 25%igem wäßrigem Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 180° (TAFEL, ECKSTEIN, B. 84, 3277). Durch Erhitzen

von d-Campfersäure mit Harnstoff auf ca. 125°, mit Thioharnstoff auf 170° oder mit Kaliumrhodanid auf 200° (GUARESCHI, *Bl.* [2] **49**, 299). Durch Erhitzen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von [d-Campfersäure]-anhydrid im Rohr auf 160° (WINZER, *A.* **257**, 309). Man sättigt eine alkoh. Lösung von [d-Campfersäure]-anhydrid mit Ammoniak und erhitzt das Reaktionsprodukt, bis das Imid destilliert (NOYES, *Am.* **16**, 502; BR., WE.). Durch kurzes Erhitzen von [d-Campfersäure]- α -amid mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ODDO, LEONARDI, *G.* **26** I, 423). Aus dem Ammoniumsalz des [d-Campfersäure]- α -amids durch Erhitzen auf 150–160° (LAURENT, *A.* **60**, 329). Durch Kochen von [d-Campfersäure]-diamid mit Natronlauge (WL.).

Blätter (aus Wasser), Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 243° (A.), 244° (BR., WO.), 244° bis 245° (korr.) (CL., M.), 246–247° (GU.), 248° (T., E.). Kp: 300° (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 12). Beginnt bei ca. 120° zu sublimieren (WL.). Leicht löslich in Chloroform (GU.), Äther, Alkohol und heißem Wasser, schwer in Ligroin und kaltem Wasser (WL.); löst sich bei 15° in ca. 150 Th. Wasser (GU.). $[\alpha]_D^{25}$: +5,5° bezw. +4,3° bezw. +1,6° (Chloroform; c = 20 bezw. 10 bezw. 5); dreht in Chloroform bei c = 2,5 oder in Benzol bei c = 5 nicht merklich (T., E.); $[\alpha]_D^{25}$: –10,1° (Aceton; c = 1,5–3) (WOOTTON, *Soc.* **97** [1910], 407; vgl. GU.). — Löslich in Alkalilauge (WL.), durch CO₂ wieder fällbar (N.); beim Erwärmen der Lösung in Natronlauge auf dem Wasserbad erhält man [d-Campfersäure]- β -amid und etwas [d-Campfersäure]- α -amid (N.). Beim Erhitzen mit feuchtem Kaliumhydroxyd auf ca. 230° wird unter Bildung von d-Campfersäure Ammoniak abgespalten (WL.). Destillation mit Natriumkalk führt zum Nitril der 2,6-Dimethyl-hepten-(2)-säure-(7) (Bd. II, S. 454) (BR., WO.). Bei der Einw. von Calciumhypochlorit auf die essigsäurehaltige wäßrige Lösung entsteht N-Chlor-[(d-campfersäure)-imid] (G.). Liefert bei der elektrolytischen Reduktion in schwefelsaurer Lösung α - und β -Camphidon (S. 266) und Camphidin (Bd. XX, S. 159) (T., E.). — Cu(C₁₀H₁₄O₂N)₂ + 4H₂O. Blau, mikrokristallin; schwer löslich in organischen Mitteln; zerfällt sich beim Erwärmen mit Wasser (LEY, WERNER, *B.* **40**, 706). — Na₂Cu(C₁₀H₁₄O₂N)₄ + 10H₂O. Rotviolette Blättchen; wird durch Wasser, verd. Essigsäure (L., WE., *B.* **39**, 2180) oder durch die Kohlensäure der Luft (L., WE., *B.* **40**, 706) zersetzt. — AgC₁₀H₁₄O₂N. Krystallinisch; ziemlich lichtbeständig, schwer löslich in siedendem Wasser (GU.).

[d-Campfersäure]- α - und β -isoimid C₁₀H₁₆O₂N = C₈H₁₄ $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle$ NH und ihre Alkyl-derivate s. Bd. XVII, S. 456.

α -Imid des [d-Campfersäure]-imids C₁₀H₁₆O₂N, s. nebenstehend: Formel. Diese Konstitution besitzt nach EGLI, *Helv.* **12** [1929], 270 die aus [d-Campfersäure]- β -amid- α -nitril durch Einw. von Alkalien entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 280° (Bd. IX, S. 758).

[d-Campfersäure]-methylimid C₁₁H₁₇O₂N = C₈H₁₄ $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle$ N·CH₃. B. Beim Erhitzen des Silbersalzes des [d-Campfersäure]-imids mit Methyljodid im Rohr auf 100° (HOOGWERFF, VAN DORP, *R.* **12**, 13). Beim Erhitzen von [d-Campfersäure]- α -methyramid (Bd. IX, S. 755) (H., v. D.). — Prismen. Triklin (MINGUIN, *Bl.* [3] **27**, 682; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **3**, 722). F: 40–42°; Kp: 270° (unkorr.) (H., v. D.). $[\alpha]_D^{25}$: +7,3° (Aceton; c = 1,5–3) (WOOTTON, *Soc.* **97** [1910], 408); $[\alpha]_D^{25}$: +11,4° (Alkohol; c = 3,5), +8° (Aceton; c = 2,8–4,1) (EVANS, *Soc.* **97** [1910], 2240). Unlöslich in Alkalien (H., v. D.). — Beim Erhitzen mit 8%iger Natronlauge im Wasserbad entsteht als Hauptprodukt [d-Campfersäure]- β -methyramid (Bd. IX, S. 755) und daneben etwas [d-Campfersäure]- α -methyramid (H., v. D., *R.* **14**, 268).

[d-Campfersäure]-äthylimid C₁₂H₁₉O₂N = C₈H₁₄ $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle$ N·C₂H₅. B. Aus dem Camphorat des Äthylamins (Bd. IX, S. 749) bei der trocknen Destillation oder beim Behandeln mit Phosphoroxchlorid (WALLACH, KAMENSKI, *B.* **14**, 164, 168 Anm.; *A.* **214**, 249, 252). Beim Erhitzen des Mono-äthylimids des [d-Campfersäure]-äthylimids mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (W., K., *B.* **14**, 163; *A.* **214**, 247). — Krystalle (aus Alkohol). F: 47–48°; Kp: 271–273°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; löslich in konz. Salzsäure (W., K.). $[\alpha]_D^{25}$: +8,9° (Aceton; c = 1,5–3) (WOOTTON, *Soc.* **97** [1910], 408); $[\alpha]_D^{25}$: +12,6° (Alkohol; c = 2,1), +8,8° (Aceton; c = 2,9) (EVANS, *Soc.* **97**, 2240).

Mono-äthylimid des [d-Campfersäure]-äthylimids C₁₄H₂₁O₂N = C₈H₁₄ $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \right\rangle$ N·C₂H₅. B. Aus dem Camphorat des Äthylamins durch Behandeln mit 3 Mol Phosphorpentachlorid und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 200° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* **13**, 520; *A.* **214**, 243). Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf 1 Mol [d-Campfersäure]-äthylimid und Einleiten von Äthylamin in das geschmolzene

Reaktionsprodukt (W., K., *B.* 14, 165; *A.* 214, 251). — Flüssigkeit. Kp: 285—286°. D_{15}^{25} : 1,0177. Fast unlöslich in Wasser. Stark basisch. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° [d-Camphersäure]-äthylimid und Äthylamin. Wird durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure nicht verändert. — $C_{14}H_{21}ON_2 + HCl$. Zerfließliche, kristallinische Masse. — $C_{14}H_{21}ON_2 + HI$. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{14}H_{21}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen oder Tafeln (aus verd. Alkohol).

Hydroxyäthylat $C_{14}H_{20}O_2N_2 = C_{14}H_{21}ON_2(C_2H_5) \cdot OH$. — $C_{14}H_{21}ON_2 \cdot I$. *B.* Aus dem Mono-äthylimid des [d-Camphersäure]-äthylimids beim Erhitzen mit Äthyljodid in Äther auf 100° (WALLACH, KAMENSKI, *B.* 14, 162; *A.* 214, 246). — Prismen. F: 244—245° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther.

[d-Camphersäure]-allylimid $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot CH:CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von d-Camphersäure mit Allylsenföhl (MOINE, *J.* 1896, 559). — F: 48—49°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

[d-Camphersäure]-anil $C_{16}H_{19}O_2N = C_6H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Camphersäure]-anhydrid mit Anilin (LAURENT, GERHARDT, *A. ch.* [3] 24, 191; *A.* 68, 35). Aus [d-Camphersäure]- α -anilid (Bd. XII, S. 309) oder [l-Isocamphersäure]- α -anilid (Bd. XII, S. 310) beim Erhitzen auf 220° oder beim Digerieren mit Acetylchlorid (AUWERS, SCHLEICHER, *A.* 309, 344). — Nadeln (aus Äther). F: 116° (L., G.), 117—118° (AU., SCH.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (L., G.).

[d-Camphersäure]-[4-brom-anil] $C_{16}H_{18}O_2NBr = C_6H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Erhitzen von [d-Camphersäure]- α -[4-brom-anilid] (Bd. XII, S. 645) mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (WOOTTON, *Soc.* 91, 1898). — Prismen. F: 180—181° (W., *Soc.* 91, 1898). $[\alpha]_D^{25}$: +15,7° (Aceton; $c = 1,5-3$) (W., *Soc.* 97 [1910], 408).

[d-Camphersäure]-[4-brom-2-nitro-anil] $C_{16}H_{17}O_4N_2Br = C_6H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_3Br \cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. M. SINGH, D. SINGH, *Soc.* 1931, 478. — *B.* Beim Lösen von [d-Camphersäure]-[4-brom-anil] in kalter Salpetersäure (D: 1,5) (WOOTTON, *Soc.* 91, 1898). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172°. Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol [d-Camphersäure]-[4-brom-2-amino-anil].

[d-Camphersäure]-p-tolylimid $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. So formuliert WOOTTON, *Soc.* 97 [1910], 415 die aus Camphersäure- α -p-toluidid (Bd. XII, S. 939) durch Erhitzen mit Acetylchlorid erhaltene, von ABATI, DE NOTARIS, *G.* 39 II, 232 als [d-Camphersäure]- α -p-tolylisoimid $C_6H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \equiv \text{O} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (s. Bd. XVII, S. 457) beschriebene Verbindung (vgl. a. SINGH, PURI, *Soc.* 1926, 506).

Durch Einw. von 3 Mol Toluidin auf 1 Mol [d-Camphersäure]-dichlorid in Benzol oder Toluol erhielten ABATI, DE NOTARIS, *G.* 39 II, 230 eine von ihnen als [d-Camphersäure]-p-tolylimid $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ aufgefaßte Verbindung [Kristalle (aus Alkohol). F: 189—190°; D_{15}^{25} : 1,2925; 100 cm³ der bei 15° gesättigten Lösung in 93%igem Alkohol enthalten 0,681 g; leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol und heißem Essigester; $[\alpha]_D^{25}$: —24,5° (93%iger Alkohol; $c = 0,7$); Brechung in Benzol-Lösung: A., D. N.; wird durch 2½ stdg. Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 112° nicht verändert].

[d-Camphersäure]-benzylimid $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) Benzylaminsalzes des [d-Camphersäure]-benzylamids im Rohr auf 160° (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 12, 14). — Kristalle (aus Äther + Petroläther). F: 58—62°; unlöslich in Wasser und Alkalien (H., v. D.). $[\alpha]_D^{25}$: +12,7° (Alkohol; $c = 1,8$), +12,2° (Aceton; $c = 3,3$) (EVANS, *Soc.* 97 [1910], 2241).

[d-Camphersäure]-[4-äthoxy-anil] $C_{18}H_{23}O_2N = C_6H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von d-Camphersäure mit p-Phenetidin im Rohr auf 230° (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* 25, 445). — Blättchen (aus Wasser und Alkohol). F: 112°; unlöslich in Alkalien (G.). $[\alpha]_D^{25}$: +18,5° (Aceton; $c = 1,5-3$) (WOOTTON, *Soc.* 97 [1910], 408).

[(d-Campfersäure) - imid] - N - essigsäure - äthylester $C_{14}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. B. Bei der Einw. von Chloressigester auf die Natriumverbindung des [d-Campfersäure]-imids in absol. Alkohol (HALLER, ARTH, C. r. 105, 281; J. 1887, 1806). — Krystalle (aus Alkohol). F: 86° (korr.). Löslich in Äther.

[d-Campfersäure]-[4-brom-2-amino-anil] $C_{14}H_{19}O_2N_2Br = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$. B. Bei der Reduktion von [d-Campfersäure]-[4-brom-2-nitro-anil] (S. 418) mit Zinn + Salzsäure in Alkohol (WOOTTON, Soc. 91, 1898). — Mikrokrystallinisch. F: ca. 130°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform. Die Lösung in Aceton ist schwach rechtsdrehend.

N-Oxy-[(d-campfersäure)-imid],
N.N.-(d-Campheroyl)-hydroxylamin
 $C_{10}H_{15}O_2N$, Formel I, oder α -Oxim des
 [d-Campfersäure]-anhydrids, Campher- α -hydroximsäure-anhydrid $C_{10}H_{15}O_3N$, Formel II, „Camphoryloxim“ (von CAZENEUVE, Bl. [3] 1, 417 als „Camphonitrophenol“ beschrieben). — Zur Konstitution vgl. LOWRY, Soc. 73, 1001; vgl. ferner die Anm. bei N-Oxy-phthalimid, S. 500. — B. Aus 3-Nitro-d-campher (Bd. VII, S. 128) beim Kochen mit konz. Salzsäure (CAZENEUVE, Bl. [3] 1, 417; LOWRY, Soc. 73, 1002), oder Einleiten von Chlorsäurestoff in die äther. Lösung (Lo., Soc. 73, 1003). Beim Eintragen von gewöhnlichem α -Isonitroso-d-campher (Bd. VII, S. 584) in Salpetersäure (D: 1,37) unter Kühlung (PONZIO, G. 32 II, 34). Bei der Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf [d-Campfersäure]-anhydrid in Gegenwart von Natriumäthylat in Alkohol (Lo., Soc. 73, 1004, 1005; vgl. ERRERA, G. 24 II, 336, 342). — Säulen (aus Wasser) (JOHNSON, C. 1907 I, 1587), Prismen (aus verd. Alkohol) (C.), Nadeln (aus Petroläther) (Po.) mit 1 H_2O . Rhombisch bisphenoidisch (MOREL, Bl. [3] 1, 419; LA VALLE, G. 24 II, 342; J.; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 699; 5, S. VI). Verliert das Krystallwasser schon im Vakuum über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 30° (C.). Die wasserhaltige Verbindung erweicht bei 60° und schmilzt bei 70°, die wasserfreie schmilzt bei 220° (C.), 223° (Lo.), 225° (J.), 225—226° (E.). 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 5 Tle., bei 15,5° 6,45 Tle., bei 31° 10,41 Tle.; sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther (E.). $[\alpha]_D^{20} + 10^\circ$ (absol. Alkohol; c = 1,8) (C.); $[\alpha]_D^{25} + 7,0^\circ$ (Benzol; c = 5) (Lo.); $[\alpha]_D^{20} + 14,1^\circ$ (Äthylenchlorid; p = 44,3) (PERKIN, Soc. 81, 314). Brechung und magnetische Drehung in Äthylenchlorid: n_D^{20} , Soc. 81, 314, 317. Reagiert sauer gegen Lackmus; die Salze sind meist löslich in Wasser und schwach rechtsdrehend (C., Bl. [3] 1, 424). — Wandelt sich beim Kochen mit konz. Kalilauge oder Erwärmen mit Natriumamalgam in eine isomere Verbindung $C_{10}H_{15}O_2N$ (s. Bd. VII, S. 130) um (C., Bl. [3] 1, 421, 422; vgl. Lo., Soc. 73, 1002). Bei der Einw. von Brom in alkal. Lösung entsteht das Anhydroderivat $[C_{10}H_{14}O_2N]_2O$ (S. 420) (Lo., Soc. 83, 959). Beim Kochen mit Phosphor-trichlorid bildet sich ein Phosphorsäurederivat $(C_{10}H_{14}O_2N \cdot O)_3PO$ (S. 420) (C., Bl. [3] 1, 469). Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° führt zu d-Campfersäure und Hydroxylamin; d-Campfersäure erhält man auch beim Kochen mit 50%iger Salpetersäure (Lo., Soc. 73, 1003). Beim Erhitzen der trocknen Natriumverbindung mit Äthyljodid im Rohr auf 120° entsteht der Äthyläther $C_{10}H_{14}O_2N \cdot O \cdot C_2H_5$ (s. u.) (C., Bl. [3] 1, 469). Durch Einw. von Acetylchlorid bei Zimmertemperatur (C., Bl. [3] 1, 468) oder von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in der Wärme (Lo., Soc. 73, 1002) erhält man das Acetylderivat $C_{10}H_{14}O_2N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ (s. u.), durch Einw. von [d-Campfersäure]-dichlorid in alkal. Lösung das d-Campfersäurederivat $(C_{10}H_{14}O_2N \cdot O \cdot CO)_2C_2H_4$ (S. 420) (Lo., Soc. 83, 956). Verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin (C., Bl. [3] 1, 420). Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid intensive Violettfärbung (E., G. 24 II, 338, 343). — $HO \cdot CuC_{10}H_{14}O_2N + H_2O$. Grüner Niederschlag (E.). — $HO \cdot CuC_{10}H_{14}O_2N + 2H_2O$. Grüne Flocken. Etwas löslich in Wasser (E.). — $Ca(C_{10}H_{14}O_2N)_2$ (bei 1200°). Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (C., Bl. [3] 1, 425).

Äthyläther $C_{12}H_{19}O_2N = C_{10}H_{14}O_2N \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen der trocknen Natriumverbindung des „Camphoryloxims“ mit Äthyljodid im Rohr auf 120° (CAZENEUVE, Bl. [3] 1, 469). — Prismen (aus wasserhaltigem Alkohol), Säulen (aus Petroläther). Monoklin sphenoidisch (JOHNSON, C. 1907 I, 1587; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 700; 5, S. VI). F: 54° (C.), 58° (J.). Zersetzt sich bei der Destillation; schwach rechtsdrehend (C.).

Acetylderivat, „Acetylcampophoryloxim“ $C_{12}H_{17}O_3N = C_{10}H_{14}O_2N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von 3-Nitro-d-campher (Bd. VII, S. 128) mit Essigsäureanhydrid und

Natriumacetat (LOWRY, *Soc.* 73, 999). Aus „Camphoryloxim“ beim Behandeln mit Acetylchlorid (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 468), oder beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L., *Soc.* 73, 1002). — Krystalle (aus wasserhaltigem Alkohol). F: 115° (C.; L.). Siedet unter Zersetzung bei 150° (C.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (C.). $[\alpha]_D^{20}$: +4,25° (Alkohol) (C.); $[\alpha]_D^{25}$: +6,7° (Chloroform; c = 5) (L.).

Benzoylderivat, „Benzoylcamphoryloxim“ $C_{17}H_{19}O_3N = C_{10}H_{14}O_2N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 3-Nitro-d-campher in alkal. Lösung (LOWRY, *Soc.* 73, 999). Aus „Camphoryloxim“ beim Erhitzen mit Benzoylchlorid (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 471) oder beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (L., *Soc.* 73, 1002). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (JOHNSON, *C.* 1907 I, 1588). F: 131° (C.), 138° (L.), 139° (J.). Sublimiert unzersetzt oberhalb 150° (C.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, löslich in heißem Alkohol, in Äther und Benzol (C.). $[\alpha]_D^{20}$: +9,3° (Chloroform; c = 5) (L.); $[\alpha]_D^{25}$: +7,3° (Äther) (J.).

d-Camphersäurederivat $C_{30}H_{42}O_8N_2 = (C_{10}H_{14}O_2N \cdot O \cdot CO)_2C_8H_{14}$. B. Beim Aufbewahren von unreinem (aus rohem Brom-nitro-campher durch Einw. von alkoh. Kalilauge dargestelltem) 3-Nitro-d-campher (LOWRY, *Soc.* 83, 953). Aus [d-Camphersäure]-dichlorid und „Camphoryloxim“ in alkal. Lösung (L., *Soc.* 83, 956). — Mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). F: 256°. Schwer löslich in Äther; 100 cm³ Aceton lösen bei 13° 3,22 g. $[\alpha]_D^{25}$: +33° (Aceton). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salpetersäure auf 100° d-Camphersäure. Ist gegen siedende Kalilauge beständig. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure.

Phthalsäurederivat $C_{28}H_{32}O_8N_2 = (C_{10}H_{14}O_2N \cdot O \cdot CO)_2C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von „Camphoryloxim“ mit Phthalylchlorid im Wasserbade (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 471). — Krystalle (aus Benzol). F: 275° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, löslich in Chloroform und Benzol. Wird durch alkoh. Kalilauge verseift.

Anhydroderivat, „Camphoryloximanhydrid“ $C_{20}H_{22}O_5N_2 = (C_{10}H_{14}O_2N)_2O$. B. Neben „Camphoryloxim“ beim Kochen von 3-Nitro-d-campher mit konz. Salzsäure (LOWRY, *Soc.* 83, 957). Bei der Einw. von Brom auf „Camphoryloxim“ in überschüssiger Kaliumcarbonat-Lösung (L., *Soc.* 83, 959). — Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 215°, schmilzt bei 220°. $[\alpha]_D^{25}$: +26,4° (Aceton; c = 2,9).

Phosphorsäurederivat $C_{30}H_{42}O_{10}N_3P = (C_{10}H_{14}O_2N \cdot O)_3PO$. B. Beim Kochen von „Camphoryloxim“ mit Phosphortrichlorid und Eindampfen auf dem Wasserbad (CAZENEUVE, *Bl.* [3] 1, 469). — Amorph. Zersetzt sich in der Hitze, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

N-Chlor-[(d-camphersäure)-imid] $C_{10}H_{14}O_2NCl = C_6H_{14} \begin{smallmatrix} CO \\ < > \end{smallmatrix} NCl$. B. Bei der Einw. von Calciumhypochlorit auf die wäßr. Lösung von [d-Camphersäure]-imid in Gegenwart von etwas Essigsäure (GUARESCHI, *Bl.* [2] 49, 300). — Prismen (aus Wasser). F: 115,5°. — Gibt mit aromatischen Aminen farbige Produkte.

N-Anilino-[(d-camphersäure)-imid], N-Phenyl-N'-N'-[d-campheroyl]-hydrazin, β,β -[d-Campheroyl]-phenylhydrazin $C_{16}H_{20}O_2N_2 = C_6H_{14} \begin{smallmatrix} CO \\ < > \end{smallmatrix} N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von [d-Camphersäure]- α -methylester (Bd. IX, S. 742) mit Phenylhydrazin im Rohr auf 150—160° (HALLER, *C. r.* 114, 1519) oder beim Kochen von [d-Camphersäure]- α -äthylester mit Phenylhydrazin (FRIEDEL, COMBES, *Bl.* [3] 9, 29). Aus [d-Camphersäure]-anhydrid und Phenylhydrazin bei längerem Erhitzen auf 150° (CHAPLIN, *B.* 25, 2566) oder im Wasserbad oder bei kurzem Erhitzen auf 180—200° (F., Co., *Bl.* [3] 9, 27). — Krystalle (aus Alkohol). F: 119° (H.; F., Co.), 118° (unkorr.) (CH.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Äther und Ligroin (CH.), etwas löslich in siedendem Wasser (F., Co.). $[\alpha]_D^{20}$: +16,4° (H.). Unlöslich in kalten Alkalien (CH.; H.). — Liefert beim Kochen mit Alkalilauge [d-Camphersäure]-mono-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 274) (CH.). Gibt mit Brom in Eisessig N-[4-Brom-anilino]-[(d-camphersäure)-imid] und N-[2(?) 4-Dibrom-anilino]-[(d-camphersäure)-imid] (WOOTTON, *Soc.* 91, 1893, 1894). Durch Behandeln in 50%iger Essigsäure mit nitrosen Gasen bei 0° (CH.) oder in Eisessig mit wäßr. Natriumnitrit-Lösung (W.) entsteht N-Phenyl-nitrosamino-[(d-camphersäure)-imid]; läßt man nitrose Gase in heißem Eisessig einwirken, so erhält man die Verbindung $C_{16}H_{18}O_6N_4$ (CH.). Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäureanhydrid + Eisessig wird N-Phenylnitramino-[(d-camphersäure)-imid] gebildet (W.).

Verbindung $C_{16}H_{18}O_6N_4 = C_{16}H_{18}O_2N_2(NO_2)_2$. B. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine heiße Lösung von N-Anilino-[(d-camphersäure)-imid] in Eisessig (CHAPLIN, *B.* 25,

2567). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 192° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

N-[4-Brom-anilino]-[(d-campfersäure)-imid], N-[4-Brom-phenyl]-N'-N'-[d-campheroyl]-hydrazin, 4-Brom-β,β-[d-campheroyl]-phenylhydrazin $C_{16}H_{19}O_2N_2Br$ $C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. *B.* Beim Behandeln von N-Anilino-[(d-campfersäure)-imid] mit 1 Mol Brom in Eisessig (Wootton, *Soc.* 91, 1893). Beim Erhitzen von [d-Campfersäure]-anhydrid mit 4-Brom-phenylhydrazin auf 130–150° (W.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 182–183°. $[\alpha]_D^{20}$: +26,9° (absol. Alkohol; $c = 1,2$). — Zerfällt beim Kochen mit 10%iger wäßriger Kalilauge in Campfersäure, Phenol, Brombenzol und Ammoniak. Gibt in Eisessig mit wäßr. Natriumnitrit-Lösung N-[(4-Brom-phenyl)-nitrosamino]-[(d-campfersäure)-imid]. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäureanhydrid + Eisessig entsteht N-[(4-Brom-phenyl)-nitramino]-[(d-campfersäure)-imid].

N-[2(p).4-Dibrom-anilino]-[(d-campfersäure)-imid], N-[2(p).4-Dibrom-phenyl]-N'-N'-[d-campheroyl]-hydrazin, 2(p).4-Dibrom-β,β-[d-campheroyl]-phenylhydrazin $C_{16}H_{18}O_2N_2Br_2 = C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Behandeln von N-Anilino-[(d-campfersäure)-imid] mit 2 Mol Brom in Eisessig (Wootton, *Soc.* 91, 1894). — Nadeln (aus Eisessig). F: 198–199°. Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in Essigsäure eine N-Nitrosoverbindung (s. u.), mit Salpetersäure (D: 1,5) in Eisessig + Essigsäureanhydrid eine N-Nitroverbindung (S. 422).

N-p-Toluidino-[(d-campfersäure)-imid], N-p-Tolyl-N'-N'-[d-campheroyl]-hydrazin, β,β-[d-Campheroyl]-p-tolylhydrazin $C_{17}H_{22}O_2N_2 = C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von d-Campfersäure mit p-Tolylhydrazin auf 150° oder von [d-Campfersäure]-mono-p-tolylhydrazid (Bd. XV, S. 518) auf 200° (CHAPLIN, *B.* 25, 2568). — Nadeln. F: 146°.

N-Acetylanilino-[(d-campfersäure)-imid], N-Phenyl-N-acetyl-N'-N'-[d-campheroyl]-hydrazin, α-Acetyl-β,β-[d-campheroyl]-phenylhydrazin $C_{18}H_{22}O_3N_2 = C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-Anilino-[(d-campfersäure)-imid] mit Essigsäureanhydrid (CHAPLIN, *B.* 25, 2567). — Prismen (aus Alkohol). F: 107°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Phenylnitrosamino-[(d-campfersäure)-imid], N-Nitroso-N-phenyl-N'-N'-[d-campheroyl]-hydrazin, α-Nitroso-β,β-[d-campheroyl]-phenylhydrazin $C_{16}H_{19}O_3N_3 = C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. Wootton, *Soc.* 91, 1891. — *B.* Aus N-Anilino-[(d-campfersäure)-imid] durch Behandeln der Suspension in 50%iger Essigsäure mit nitrosen Gasen bei 0° (CHAPLIN, *B.* 25, 2567) oder durch Behandeln der Lösung in Eisessig mit Natriumnitrit-Lösung (Wootton, *Soc.* 91, 1892). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 157° (Ch.; W.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther (Ch.). $[\alpha]_D^{20}$: +14,1° (Chloroform; $c = 1,7$) (W.). — Wird bei der Einw. von Aluminiumamalgam in feuchtem Äther in Ammoniak und N-Anilino-[(d-campfersäure)-imid] übergeführt. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

N-[(4-Brom-phenyl)-nitrosamino]-[(d-campfersäure)-imid], N-Nitroso-N-[4-brom-phenyl]-N'-N'-[d-campheroyl]-hydrazin, α-Nitroso-β,β-[d-campheroyl]-4-brom-phenylhydrazin $C_{16}H_{18}O_3N_3Br = C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot N(NO) \cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus N-[4-Brom-anilino]-[(d-campfersäure)-imid] in Eisessig durch Zusatz von Natriumnitrit-Lösung (Wootton, *Soc.* 91, 1893). — Gelbliche Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 154° bis 155°. $[\alpha]_D^{20}$: +18,1° (Chloroform; $c = 1,9$).

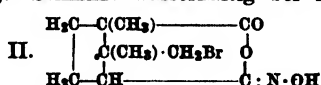
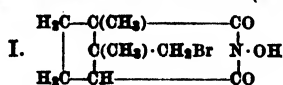
N-[2(p).4-Dibrom-phenyl]-nitrosamino]-[(d-campfersäure)-imid], N-Nitroso-N-[2(p).4-dibrom-phenyl]-N'-N'-[d-campheroyl]-hydrazin, α-Nitroso-β,β-[d-campheroyl]-2(p).4-dibrom-phenylhydrazin $C_{16}H_{17}O_3N_3Br_2 = C_8H_{14} < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot N(NO) \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Aus [2(p).4-Dibrom-anilino]-[(d-campfersäure)-imid] in Eisessig durch Zusatz von Natriumnitrit-Lösung (Wootton, *Soc.* 91, 1895). — Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 147° bis 148°. $[\alpha]_D^{20}$: +19° (Chloroform; $c = 1,8$).

N-Phenylnitramino-[(d-campfersäure)-imid], N-Nitro-N-phenyl-N'-N'-[d-campheroyl]-hydrazin, α -Nitro- β - β -[d-campheroyl]-phenylhydrazin $C_{16}H_{19}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ >N \cdot N(NO_2) \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B. Bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,5) auf N-Anilino-[(d-campfersäure)-imid] in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Eisessig unter Eiskühlung (WOOTTON, *Soc.* 91, 1892). — Farblose Prismen (aus Schwefelkohlenstoff oder Chloroform). F: 115—116°. $[\alpha]_D^{20} + 16,1^\circ$ (Chloroform; c = 1,8). Zersetzt sich beim Kochen der Lösungen in Alkohol oder Eisessig. Liefert bei der Reduktion Ammoniak und N-Anilino-[(d-campfersäure)-imid].

N-[(4-Brom-phenyl)-nitramino]-[(d-campfersäure)-imid], N-Nitro-N-[4-brom-phenyl]-N'-N'-[d-campheroyl]-hydrazin, α -Nitro- β - β -[d-campheroyl]-4-brom-phenylhydrazin $C_{16}H_{15}O_4N_3Br = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ >N \cdot N(NO_2) \cdot C_6H_4Br \end{smallmatrix}$. B. Aus N-[4-Brom-anilino]-[(d-campfersäure)-imid] und Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäureanhydrid + Eisessig (WOOTTON, *Soc.* 91, 1893). — Farblose Krystalle. F: 159—160° (bei schnellem Erhitzen). Schwer löslich in den gewöhnlichen Mitteln. Schwer löslich in alkoh. Kalilauge unter Bildung einer farblosen Lösung. $[\alpha]_D^{20} + 14^\circ$ (Chloroform; c = 1,7). — Beim Schmelzen oder beim Kochen mit Eisessig wandert die NO_2 -Gruppe in den Benzolkern. Bei der Reduktion entstehen N-[4-Brom-anilino]-[(d-campfersäure)-imid] und Ammoniak.

N-[2(?)4-Dibrom-phenyl]-nitramino-[(d-campfersäure)-imid], N-Nitro-N-[2(?)4-dibrom-phenyl]-N'-N'-[d-campheroyl]-hydrazin, α -Nitro- β - β -[d-campheroyl]-2(?)4-dibrom-phenylhydrazin $C_{16}H_{11}O_4N_3Br_2 = C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ >N \cdot N(NO_2) \cdot C_6H_3Br_2 \end{smallmatrix}$. B. Aus N-[2(?)4-Dibrom-anilino]-[(d-campfersäure)-imid] und Salpetersäure (D: 1,5) in Essigsäureanhydrid + Eisessig (WOOTTON, *Soc.* 91, 1895). — Farblose Prismen (aus Aceton + Alkohol). F: 140—142° (Zers.). $[\alpha]_D^{20} + 10,9^\circ$ (Chloroform; c = 2,1).

N-Oxy-[(2'-brom-d-campfersäure)-imid], N.N-[π -Brom-d-campheroyl]-hydroxylamin $C_{16}H_{19}O_5NBr$, Formel I, oder α -Oxim des [2'-Brom-d-campfersäure)-anhydrids, π -Brom-campher- α -hydroximsäure-anhydrid $C_{16}H_{17}O_5NBr$, Formel II, „ π -Brom-camphoryloxim“ (VON LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 317 als „ π -Brom- α -iso-nitro-campher“ beschrieben). Zur Konstitution vgl. LOWRY, *Soc.* 83, 967; vgl. ferner die Anm. bei N-Oxy-phthalimid, S. 500. — B. Beim Erwärmen von π -Brom- α -nitro-d-campher (Bd. VII, S. 132) mit konz. Salzsäure (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 318). Beim Behandeln von [π -Brom-d-campfersäure)-anhydrid (Bd. XVII, S. 458) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumäthylat in Alkohol (LOWRY, *Soc.* 83, 967). — Wasserhaltige Blättchen (aus Wasser), wasserfreie Nadeln oder Tafeln (aus Chloroform). Schmilzt wasserhaltig bei 109—112°,



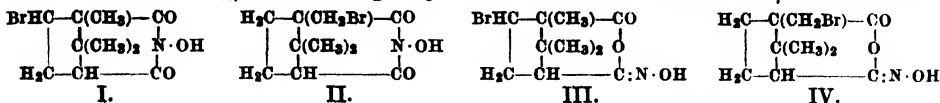
wasserfrei bei 137—138° (LA., K.). Leichter löslich in Wasser als der isomere π -Brom- α -nitro-campher; leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Essigester, unlöslich in Petroläther; $[\alpha]_D^{20} + 52,7^\circ$ (Chloroform; c = 7) (LA., K.). — Wird bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,3) in π -Brom-d-campfersäure (Bd. IX, S. 759) übergeführt (LA., K.). Liefert beim Behandeln mit Zinkstaub und Essigsäure eine Verbindung $C_{16}H_{19}ONBr$ (s. u.) (LA., K.). — Gibt bei der Einw. von Acetylchlorid ein Acetylderivat (s. u.) (LA., K.). — $KC_{16}H_{19}O_5NBr$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (LA., K.). — $Ba(C_{16}H_{19}O_5NBr)_2 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Unlöslich in Wasser (LA., K.).

Verbindung $C_{16}H_{19}ONBr$. B. Beim Behandeln von „ π -Brom-camphoryloxim“ mit Zinkstaub + Essigsäure (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 321). — $C_{16}H_{19}ONBr + HCl$. Wasserhaltige (?) Nadeln (aus Alkohol). F (bei langsamem Erhitzen): 238—239° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Gelbe Oktaeder (aus Alkohol). F: 220—230° (Zers.). Löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{16}H_{19}O_6NBr = C_{16}H_{19}O_5BrN \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von „ π -Brom-camphoryloxim“ mit Acetylchlorid (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 320). — Tafeln (aus Alkohol). F: 171° (LOWRY, *Soc.* 83, 967). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Essigester, unlöslich in heißem Wasser (LA., K.). $[\alpha]_D^{20} + 1,3^\circ$ (Aceton; c = 51,4) (Lo.).

Benzoylderivat $C_{17}H_{19}O_6NBr = C_{16}H_{19}O_5BrN \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 185°; 1 g löst sich in ca. 50 cm³ siedendem Alkohol; $[\alpha]_D^{20} + 46,3^\circ$ (Aceton; c = 3,4) (LOWRY, *Soc.* 83, 967).

N-Oxy-[(5 oder 1¹-brom-d-campfersäure)-imid], N.N.-[β-Brom-d-campheroyl]-hydroxylamin C₁₀H₁₄O₃NBr, Formel I oder II, oder α-Oxim des [5 oder 1¹-Brom-d-campfersäure]-anhydrids, β-Brom-campher-α-hydroximsäure-anhydrid C₁₀H₁₄O₃NBr, Formel III oder IV, „β-Brom-camporyloxim“. B. Beim Erhitzen von β-Brom-α-nitro-



d-campher (Bd. VII, S. 131) mit konz. Salzsäure (LOWRY, Soc. 83, 966). — Nadeln mit 1 Mol H₂O (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 111°. Die wasserfreie Substanz krystallisiert aus Benzol in Nadeln vom Schmelzpunkt 112°. Sehr schwer löslich in Wasser. 100 cm³ einer bei 13° gesättigten Lösung in Chloroform enthalten 2,2 g. Leicht löslich in starker Salzsäure. [α]_D²⁰: +10,2° (Chloroform; c = 2,2).

Acetylderivat C₁₂H₁₆O₄NBr = C₁₀H₁₄O₃BrN·O·CO·CH₃. B. Beim Kochen von „β-Brom-camporyloxim“ mit Essigsäureanhydrid (LOWRY, Soc. 83, 966). — Flocken (aus wasserhaltigem Alkohol). F: 112°. [α]_D²⁰: +3° (Aceton; c = 2,4).

Benzoylderivat C₁₇H₁₈O₄NBr = C₁₀H₁₄O₃BrN·O·CO·C₆H₅. B. Bei der Benzoylierung von „β-Brom-camporyloxim“ nach SCHOTTEN-BAUMANN (LOWRY, Soc. 83, 966). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol. [α]_D²⁰: +11° (Aceton; c = 1,6).

b) **Inakt. Campfersäureimid, dl-Campfersäure-imid** C₁₀H₁₆O₃N = C₉H₁₄ < $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \rangle \text{NH}$. B. Beim Erhitzen von dl-Campfersäure-anhydrid (Bd. XVII, S. 459) mit alkoh. Ammoniak (NOYES, WARREN, Am. 28, 484). — Nadeln (aus Wasser). F: 249°.

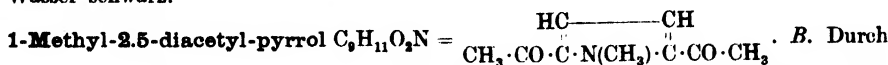
3. Dioxo-Verbindungen C_nH_{2n-7}O₂N.

1. **2.5-Dioxo-2.5-dihydro-pyridin(?)**, Pyridochinon(?) C₅H₃O₂N = HC:CH:CO
OC:N:CH (?). B. Durch Oxydation von 2.5-Dioxy-pyridin mit Mangandioxyd in kalter verdünnter Schwefelsäure (KUERNATSCHE, M. 18, 624). — Braunvioletttes Krystallpulver. Verkohlt oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Amylalkohol, leichter in Glycerin, ziemlich leicht in geschmolzenem Acetanilid. Leicht löslich in verd. Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen mit blauer Farbe, fällt auf Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen wieder aus. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe und wird durch Wasser wieder ausgeschieden. Kryoskopisches Verhalten bei Acetanilid: K., M. 18, 627. — Unter der Einw. von Luftsauerstoff färben sich die blauen alkalischen Lösungen zunächst violett, schließlich hellgelbrot. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 2.5-Dioxy-pyridin zurück. Verhalten beim Erhitzen mit schwefliger Säure im Rohr auf 102—105°: K. Einw. von Phenylhydrazin: K.

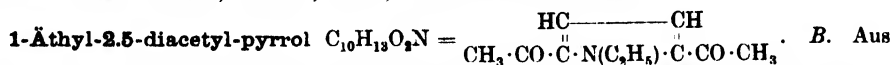
2. Dioxo-Verbindungen C₈H₅O₂N.

1. **2¹.5¹-Dioxo-2.5-dithyl-pyrrol, 2.5-Diacetyl-pyrrol** C₈H₅O₂N = HC—CH
CH₃·CO·C·NH·C·CO·CH₃. Zur Konstitution vgl. CLAMICIAN, SILBER, B. 20, 2595; G. 17, 262. — B. Durch Erhitzen von Pyrrol mit Acetanhydrid im Rohr auf 240—250° (C., S., B. 18, 1467; 19, 1957; G. 15, 249; 16, 374), ebenso aus 2-Acetyl-pyrrol (C., DENNSTEDT, B. 17, 2953; G. 15, 20) bzw. aus 1-Acetyl-pyrrol (C., S., B. 18, 882; G. 15, 194) und überschüssigem Acetanhydrid bei 230—250° bzw. 290—300°. — Nadeln (aus Wasser oder durch Sublimation). F: 161—162° (C., D.; C., S., B. 18, 882; G. 15, 194). — Wird durch Kaliumpermanganat in siedender alkalischer Lösung zu [5-Carboxy-pyrrol-(2)-glyoxylsäure oxydiert (C., S., B. 19, 1957; G. 16, 374). Gibt beim Behandeln mit überschüssiger rauchender Salpetersäure 3-Nitro-2.5-diacetyl-pyrrol (C., S., B. 18, 1467; B. 19, 1078; G. 15, 249; 16, 347). Bei der Einw. von Bromdampf auf die warme wäßrige Lösung erhält man 3.4-Dibrom-2.5-diacetyl-pyrrol (C., S., B. 20, 2595; G. 17, 262). 2.5-Diacetyl-pyrrol reagiert mit Benzaldehyd beim

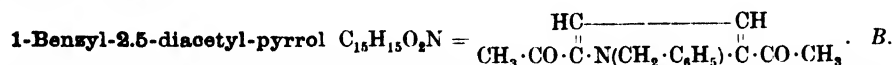
Erwärmen in alkal. Lösung unter Bildung von 2,5-Dicinnamoyl-pyrrol (C., D.). — Kaliumsalz. Nadeln (C., D.). Löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — $AgC_8H_7O_2N$. Pulver (C., D.). Unlöslich in siedendem Wasser. Löslich in Ammoniak. Färbt sich bei längerem Kochen mit Wasser schwarz.



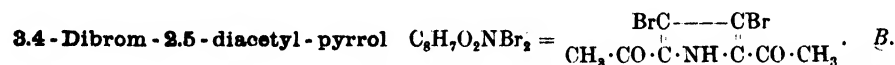
Erhitzen von 1-Methyl-pyrrol mit der 10-fachen Menge Acetanhydrid im Rohr auf 250° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 1368; *G.* 17, 134). — Nadeln (aus Wasser). F: 133—134°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.



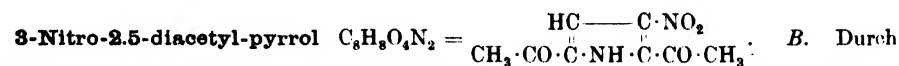
1-Äthyl-pyrrol und überschüssigem Acetanhydrid im Rohr bei 250° (ZANETTI, *B.* 22, 2516). — Krystalle. F: 58—59°. Kp_{20} : ca. 183°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und heißem Wasser.



Durch Erhitzen von 1-Benzyl-pyrrol mit überschüssigem Acetanhydrid im Rohr auf ca. 240° (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 20, 1370; *G.* 17, 136). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 129—130°. Schwer löslich in Wasser, Äther, Essigester und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.



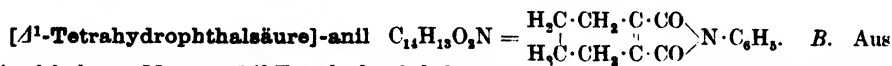
Durch Einw. von Bromdampf auf eine warme wäßrige Lösung von 2,5-Diacetyl-pyrrol (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 17, 262; *B.* 20, 2595). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Äther. Löslich in Alkalicarbonat-Lösungen. — Gibt beim Behandeln mit kalter rauchender Salpetersäure 3,4-Dibrom-5-nitro-2-acetyl-pyrrol; beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad erhält man Dibrom-maleinsäure-imid (S. 404).



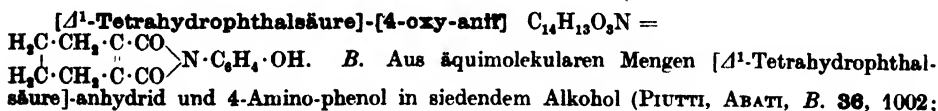
Behandeln von 2,5-Diacetyl-pyrrol mit überschüssiger, kalter rauchender Salpetersäure (CIAMICIAN, SILBER, *B.* 18, 1467; 19, 1078; *G.* 15, 249; 16, 347). — Nadeln (durch Sublimation oder aus Wasser). F: 149°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. Leicht löslich in Alkalicarbonat-Lösung.

2. [Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1,2)]-imid, [Δ^1 -Tetrahydrophthal-säure]-imid $C_8H_9O_2N = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{NH}.$ B. Bei der Destillation des Ammonium-

salzes des Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1,2)-monoamids (KÜSTER, *H.* 55, 520). Durch Erhitzen von [Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure]-anhydrid (Bd. XVII, S. 461) mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 160° (K.). — Aromatisch riechende Krystalle (durch Sublimation, aus Äther, Alkohol, Xylol oder Ligroin). F: 169—170°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Chloroform und Aceton. — Wird durch Kochen mit Barytlauge zu Cyclohexen-(1)-dicarbonsäure-(1,2) aufgespalten, beim Erwärmen mit verd. Ammoniak erhält man das Monoamid dieser Säure.



Äquimolekularen Mengen [Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure]-anhydrid und Anilin in siedendem Alkohol (PIUTTI, ABATI, *B.* 36, 1002; *G.* 33II, 23). — Blättchen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 137°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton.



G. 33 II, 24). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 178°. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton, in der Wärme leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Äther und Benzol.

[Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure] - [4 - methoxy - anil] $C_{15}H_{15}O_3N =$

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \end{array} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3. \quad B. \text{ Durch Kochen von } [\Delta^1\text{-Tetrahydrophthalsäure}]\text{-anhydrid mit p-Anisidin in Alkohol (PUTTI, ABATI, B. 36, 1003; G. 33 II, 25). — Existiert in einer farblosen und einer gelben Modifikation (P., A.; A., CONTALDI, G. 36 II, 844). — Die farblose Modifikation krystallisiert aus den Lösungen unterhalb 70° (P., A.). Blättchen (aus Alkohol). Geht bei langsamem Erhitzen zwischen 75° und 80° in die gelbe Form über; schmilzt bei raschem Erhitzen bei 96° (P., A.). Dilatometrische Bestimmung der Umwandlungstemperatur: P., A. In der Wärme sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Toluol, unlöslich in Wasser; die Lösungen sind auch in der Kälte gelb (P., A.). — Die gelbe Modifikation krystallisiert aus den Lösungen oberhalb 70° (P., A.). Citronengelbe Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (SCACCHI, B. 36, 1004; G. 33 II, 29; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 168). F: 108° (P., A.). Beide Modifikationen lösen sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe; aus der Lösung scheidet sich beim Verdünnen je nach der Temperatur eine der beiden Formen aus (A., C.).$$

[Δ^1 -Tetrahydrophthalsäure] - [4 - äthoxy - anil] $C_{16}H_{17}O_3N =$

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \end{array} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5. \quad B. \text{ Aus äquimolekularen Mengen } [\Delta^1\text{-Tetrahydrophthalsäure}]\text{-anhydrid und p-Phenetidin in siedendem Alkohol (PUTTI, ABATI, B. 36, 1005; G. 33 II, 30). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Sehr leicht löslich in Aceton, in der Wärme leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Die Lösungen sind gelb. Unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung.$$

3. [Cyclohexen-(2)-dicarbonsäure-(1.2)]-imid. [Δ^2 -Tetrahydrophthalsäure]-imid $C_8H_9O_2N =$

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH : C \cdot CO \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \end{array} \rangle NH. \quad B. \text{ Durch mehrstündiges Erhitzen von } [\Delta^2\text{-Tetrahydrophthalsäure}]\text{-anhydrid (Bd. XVII, S. 462) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160° (KÜSTER, H. 55, 524). — F: 172–173°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser.$$

[Δ^2 -Tetrahydrophthalsäure] - [4 - methoxy - anil] $C_{15}H_{15}O_3N =$

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH : C \cdot CO \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \end{array} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3. \quad B. \text{ Durch Kochen äquimolekularer Mengen } [\Delta^2\text{-Tetrahydrophthalsäure}]\text{-anhydrid und p-Anisidin in Alkohol (ABATI, CONTALDI, C. 1906 II, 876; G. 36 II, 844). — Blättchen. F: 71°.$$

4. [Cyclohexen-(3)-dicarbonsäure-(1.2)]-imid, [Δ^3 -Tetrahydrophthalsäure]-imid $C_8H_9O_2N =$

$$\begin{array}{c} HC : CH \cdot CH \cdot CO \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \end{array} \rangle NH.$$

[Δ^3 -Tetrahydrophthalsäure] - [4 - methoxy - anil] $C_{15}H_{15}O_3N =$

$$\begin{array}{c} HC : CH \cdot CH \cdot CO \\ H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \end{array} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3. \quad B. \text{ Durch Kochen von } [\Delta^3\text{-Tetrahydrophthalsäure}]\text{-anhydrid (Bd. XVII, S. 462) mit 1 Mol p-Anisidin in Alkohol (ABATI, DE BERNARDINIS, C. 1905 I, 1319; G. 36 II, 830). — Blättchen. F: 88°. — Gibt beim Behandeln mit Salzsäure auf dem Wasserbad } [\Delta^3\text{-Tetrahydrophthalsäure}]\text{-anhydrid zurück.}$$

5. [Cyclohexen-(4)-dicarbonsäure-(1.2)]-imid, [Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure]-imid $C_8H_9O_2N =$

$$\begin{array}{c} HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \\ HC \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO \end{array} \rangle NH.$$

a) Imid der cis- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure $C_8H_9O_2N$. B. Durch mehrstündiges Erhitzen des Anhydrids der cis- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160° (KÜSTER, H. 55, 526). — Nicht rein dargestellt.

b) Imid der trans- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure $C_8H_9O_2N$. B. Durch mehrstündiges Erhitzen des Anhydrids der inakt. Form der trans- Δ^4 -Tetrahydrophthalsäure (Bd. XVII, S. 462) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160° (KÜSTER, H. 55, 525). — Ist wahrscheinlich nicht ganz rein. Tafeln. F: 232–233°. — Einw. von heißer Barytlauge: K.

4. **3¹.4¹-Dioxo-2.5-dimethyl-3.4-diäthyl-pyrrol, 2.5-Dimethyl-3.4-diacetyl-pyrrol** $C_{10}H_{13}O_2N =$ $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Durch Kochen von symm.

Tetraacetyl-äthan mit Ammoniumacetat in Eisessig (ZANETTI, G. 28 II, 307). — Nadeln (aus Wasser). F: 180—181°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Essigester. Löslich in konz. Salzsäure und rauchender Bromwasserstoffsäure. — Destillation mit Zinkstaub: Z. — Hydrochlorid. Nadeln. Spaltet bei längerem Aufbewahren im Vakuum oder bei der Einw. von Wasser Salzsäure ab. — $C_{10}H_{13}O_2N + HBr + Br_2$. Dunkelrot. Löst sich in kaltem Alkohol mit orangegelber Farbe. Die Lösung entfärbt sich beim Erwärmen unter Abspaltung von Brom. — $C_{10}H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. Beginnt unterhalb 100° sich langsam zu zersetzen. — Über weitere Salze vgl. Z.

5. **3¹.5¹-Dioxo-2.6-dimethyl-3.5-diäthyl-1.4-dihydro-pyridin, 2.6-Dimethyl-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-pyridin, β,β' -Diacetyl-N, γ -dihydro-**

α,α' -lutidin $C_{11}H_{15}O_2N =$ $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot CH_3 \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Beim Einleiten von Ammo-

niak in eine alkoh. Lösung von flüssigem Methylen-bis-acetylaceton (Bd. I, S. 812) unter Kühlung (SCHOLTZ, B. 30, 2297; vgl. KNOEVENAGEL, B. 36, 2157). Beim Behandeln von flüssigem Methylen-bis-acetylaceton mit wäßr. Ammoniumcarbonat-Lösung (K.). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 198° (SCH.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in Wasser (SCH.). — Gibt in Alkohol beim Einleiten von nitrosen Gasen unter Kühlung das Nitrat des 2.6-Dimethyl-3.5-diacetyl-pyridins (SCH.). Beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat im Rohr erhält man die Base $C_9H_{13}O_2N_3(?)$ (s. bei Methylen-bis-acetylaceton, Bd. I, S. 813) (KN.).

6. **3¹.5¹-Dioxo-2.4.6-trimethyl-3.5-diäthyl-1.4-dihydro-pyridin, 2.4.6-Trimethyl-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-pyridin, 3.5-Diacetyl-1.4-dihydro-kollidin** $C_{13}H_{17}O_2N =$ $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \text{---} NH \text{---} C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Durch Er-

wärmen von 2 Mol Acetylaceton mit 1 Mol Acetaldehydammoniak (A. COMBES, C. COMBES, Bl. [3] 1, 15). Aus äquimolekularen Mengen Acetylacetonimid (Bd. I, S. 785) und Äthylidenacetylaceton (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, B. 31, 1029). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 152° (K., R.), 153° (C., C.). $K_{p_{50}}$: 220—230° (geringe Zersetzung) (K., R.). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, sehr schwer löslich in Äther, schwer in heißem Wasser, löslich in Chloroform (K., R.). Schwer löslich in Säuren (K., R.), leicht in Salzsäure (C., C.). — Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge oder Kalilauge 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (K., R.). — Hydrochlorid. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen (C., C.).

1.3.4.6-Tetramethyl-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-pyridin. **1-Methyl-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-kollidin** $C_{13}H_{19}O_2N =$ $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus äquimole-

kularen Mengen Äthylidenacetylaceton und Acetylaceton-mono-methylimid (Bd. IV, S. 57) (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, B. 31, 1030). — Grünlichgelbe Nadeln. F: 118°. Fast unlöslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Äther, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Chloroform und Alkohol.

4. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_9H_9O_2N$.

1. **[Cyclohexadien-(1.3)-dicarbonsäure-(1.2)]-imid, [$\Delta^{1.3}$ -Dihydrophthal-säure]-imid** $C_9H_9O_2N =$ $\begin{array}{c} HC : CH : C \cdot CO \\ | \quad | \\ H_3C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \end{array} > NH$.

[$\Delta^{1.3}$ -Dihydrophthalsäure] - [4-methoxy-anil] $C_{15}H_{13}O_3N =$ $\begin{array}{c} HC : CH : C \cdot CO \\ | \quad | \\ H_3C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \end{array} > N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus [$\Delta^{1.3}$ -Dihydrophthalsäure]-anhydrid (Bd. XVII, S. 464) durch Kochen mit p-Anisidin in alkoh. Lösung (ABATI, CONTALDI, C. 1906 II, 876; G. 36 II, 840). — Gelbliche Krystalle. F: 104°. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach orangegelber Farbe.

2. **[Cyclohexadien-(1.4)-dicarbonsäure-(1.2)]-imid, [1^{1.4}-Dihydrophthal-säure]-imid** $C_8H_7O_2N =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH.}$$

[1^{1.4}-Dihydrophthalsäure] - [4 - methoxy - anil] $C_{15}H_{13}O_3N =$
 $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3.$ B. Aus [1^{1.4}-Dihydrophthalsäure]-anhydrid (Bd. XVII, S. 464) und p-Anisidin in siedendem Alkohol (ABATI, CONTALDI, C. 1906 II, 876; G. 36 II, 840). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 141°. Leicht löslich in Eisessig mit gelb-brauner Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schwacher, orangegelber Farbe.

3. **[Cyclohexadien-(2.4)-dicarbonsäure-(1.2)]-imid, [1^{2.4}-Dihydrophthal-säure]-imid** $C_8H_7O_2N =$

$$\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdots \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH.}$$


[1^{2.4}-Dihydrophthalsäure] - [4 - methoxy - anil] $C_{15}H_{13}O_3N =$
 $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdots \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{HC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3.$ B. Aus [1^{2.4}-Dihydrophthalsäure]-anhydrid (Bd. XVII, S. 464) und p-Anisidin in siedendem Alkohol (ABATI, CONTALDI, C. 1906 II, 876; G. 36 II, 842). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 122°. Löst sich in Benzol und Eisessig. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach orangegelb.

4. **[Cyclohexadien-(2.5)-dicarbonsäure-(1.2)]-imid, [1^{2.5}-Dihydrophthal-säure]-imid** $C_8H_7O_2N =$

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdots \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{HC} : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH.}$$

[1^{2.5}-Dihydrophthalsäure] - [4 - methoxy - anil] $C_{15}H_{13}O_3N =$
 $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH} : \text{C} \cdots \text{CO} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{HC} : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3.$ B. Durch Kochen von [1^{2.5}-Dihydrophthalsäure]-anhydrid (Bd. XVII, S. 464) mit p-Anisidin in Alkohol (ABATI, CONTALDI, C. 1906 II, 876; G. 36 II, 839; vgl. A., C. 1907 I, 886; G. 36 I, 152). — Gelbe Nadeln (aus Toluol + Ligroin), die bei 92° erweichen und bei 97° geschmolzen sind; farblose Nadeln (aus Essigsäure), die bei 98° schmelzen.

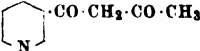
2. Dioxo-Verbindungen $C_9H_9O_2N$.

1. **2^{1.2}-Dioxo-2-butyl-pyridin, 2-Acetoacetyl-pyridin** $C_9H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B.  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$
 Durch Kondensation von Picolinsäureäthylester mit Aceton in Benzol in Gegenwart von Natriumäthylat anfangs unter Kühlung, zuletzt bei 40—50° (MICKO, M. 17, 442). — Schwach aromatisch riechende Prismen oder Pyramiden (aus Petroläther). Monoklin prismatisch (HEBERDEY; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 681). F: 49—50° (unkorr.). Kp_{15} : 137—143°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und siedendem Petroläther, fast unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 2¹-Oxy-2¹-oxo-2-butyl-pyridin. Wird bei längerem Erhitzen mit konz. Alkalilauge auf 100° in Aceton und Picolinsäure gespalten. Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung entsteht eine unbeständige additionelle Verbindung mit Ammoniak; erhitzt man die bei —20° mit Ammoniak gesättigte alkoh. Lösung im Rohr auf 110—120°, so erhält man das Monoimid (s. u.). 2-Acetoacetyl-pyridin-hydrochlorid reagiert mit überschüssigem Hydroxylamin in Gegenwart der berechneten Menge Natronlauge unter Bildung des Monoxims (S. 429), mit Phenylhydrazin-hydrochlorid in verd. Salzsäure bei Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung von 1-Phenyl-3(oder 5)-methyl-5(oder 3)-pyridyl-(2)-pyrazol (Syst. No. 3809). — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive rote Färbung. — $C_9H_9O_2N + HCl$. Hygroskopische Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $C_9H_9O_2N + HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen mit verd. Alkohol unter Abscheidung von Mercurchlorid und Quecksilber. — $C_9H_9O_2N + HCl + HgCl_2 + 2H_2O$. Krystalle. Geht beim Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in das vorangehende Salz über. — $2C_9H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Tafeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen unter Dunkelfärbung. Ziemlich leicht löslich in siedender verdünnter Salzsäure.

Monoimid $C_9H_{10}ON_2 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(NH) \cdot CH_3$ oder $NC_5H_4 \cdot C(NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bzw. desmotrope Formen. B. s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HEBERDEY; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 682). F: 149—150° (teilweise Zersetzung) (MICKO, M. 17, 456). Leicht löslich in Alkohol und in siedendem Wasser, schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. Liefert bei längerer Einw. von verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur 2-Acetoacetyl-pyridin zurück.

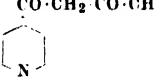
Monoxim $C_9H_{10}O_2N_3 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ oder $NC_5H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B. s.* im zweitvorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 78° (unkorr.) (Micko, *M.* 17, 451). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser. — Bleibt beim Erhitzen auf 150° unverändert. Gibt bei längerer Einw. von Eisessig-Chlorwasserstoff 3(oder 5)-Methyl-[5(oder 3)-pyridyl-(2)]-isoxazol vom Schmelzpunkt 48° (Syst. No. 4492). Einw. von Phenylhydrazin: *M.*

Dioxim $C_9H_{11}O_2N_3 = NC_5H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus dem Monoxim (*s. o.*) und überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in salzsaurer Lösung (Micko, *M.* 17, 453). — Rote Prismen (aus Wasser). *F.*: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. — Geht bei längerer Einw. von Eisessig-Chlorwasserstoff in 3(oder 5)-Methyl-[5(oder 3)-pyridyl-(2)]-isoxazol vom Schmelzpunkt 37,5° (Syst. No. 4492) über.

2. **3¹,3³-Dioxo-3-butyl-pyridin, 3-Acetoacetyl-pyridin**  $C_9H_8O_2N$, *s.* nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kondensation von Nicotinsäureäthylester mit Aceton in Äther bei Gegenwart von Natriummethylat (FERENCZY, *M.* 18, 674). — Schwach aromatisch riechende Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 85° (unkorr.). *Kp*₁₅: 171°. Leicht löslich in Benzol, Äther, Alkohol und Aceton, schwer in heißem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in 20%iger Essigsäure 3¹-Oxy-3³-oxo-3-butyl-pyridin. Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom erhält man eine Verbindung C_9H_8ON (*s. u.*) und andere Produkte. 3-Acetoacetyl-pyridin wird beim Erwärmen mit verd. Alkalilauge leicht in Aceton und Nicotinsäure gespalten. Gibt beim Behandeln mit Hydroxylamin das Dioxim (*s. u.*). Die Lösung in verd. Salzsäure liefert beim Erwärmen mit der berechneten Menge Phenylhydrazin-hydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat auf dem Wasserbad ein öliges Produkt, das mit Äthyljodid im Rohr bei 110—120° unter Bildung einer bei 198—199° (unkorr.) schmelzenden Verbindung (gelbe Blättchen) reagiert. — Gibt mit Eisenchlorid in wäbriger oder in alkoholischer Lösung eine intensiv rote Färbung. — $C_9H_8O_2N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). *F.*: 92° (Zers.). Ist sehr hygroskopisch. — $NaC_9H_7O_2N$. Nadeln. Färbt sich bei ca. 240° dunkel und zersetzt sich, ohne zu schmelzen. Die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine starke Färbung. — $C_9H_8O_2N + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 107—110° (unkorr.). — $C_9H_8O_2N + HCl + HgCl_2$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). *F.*: 123—125° (unkorr.; Zers.). Geht beim Erhitzen mit verd. Alkohol in das vorangehende Quecksilbersalz über. — $2C_9H_8O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). *F.*: 173—175° (unkorr.; Zers.).

Verbindung C_9H_8ON . *B. s. o.* — Schwach gelbes Öl. *Kp.*: 210—220° (FERENCZY, *M.* 18, 682). Schwer löslich in Wasser. — $C_9H_8ON + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 190°, ohne zu schmelzen.

Dioxim $C_9H_{11}O_2N_3 = NC_5H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Acetoacetyl-pyridin durch Einw. von Hydroxylamin (FERENCZY, *M.* 18, 679). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 79° (unkorr.). Leicht löslich in Wasser.

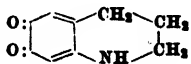
3. **4¹,4³-Dioxo-4-butyl-pyridin, 4-Acetoacetyl-pyridin**  $C_9H_8O_2N$, *s.* nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus Pyridin-carbonsäure-(4)-äthylester und Aceton in Äther in Gegenwart von Natriumäthylat (TSCHERNE, *M.* 22, 616). — Fast farblose Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 62° (unkorr.). *Kp*₁₈: 145—147°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Löst sich in verd. Salzsäure mit grünlichgelber Farbe. — Wird durch konz. Alkalilauge erst bei längerem Kochen in Aceton und Pyridin-carbonsäure-(4) gespalten. Die wäbrig-alkoholische Lösung gibt beim Behandeln mit 1 oder 2 Mol Hydroxylamin das Monoxim (*s. u.*). Beim Erwärmen mit Anilin-hydrochlorid in Alkohol erhält man das Monoanil (*s. u.*). — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. — $2C_9H_8O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rotbraune Blättchen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 228°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser.

Monoanil $C_{15}H_{14}ON_2 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ oder $NC_5H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Formen. *B. s.* im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Blättchen (aus Ligroin). *F.*: 103—104° (TSCHERNE, *M.* 22, 620). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol. Löst sich in verd. Salzsäure mit roter Farbe. — Spaltet beim Kochen mit verd. Salzsäure oder verd. Alkalilauge Anilin ab. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man 2(oder 4)-Methyl-[4(oder 2)-pyridyl-(4)]-chinolin.

Monoxim $C_9H_{10}O_2N_3 = NC_5H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ oder $NC_5H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetoacetyl-pyridin und Hydroxylamin in verd. Alkohol (TSCHERNE, *M.* 22, 619). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 164—165° (unkorr.). Leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Wasser.

4. Acetoacetyl-pyridin-hydroxymethylat, 1-Methyl-4-acetoacetyl-pyridinium-hydroxyd $C_{10}H_{13}O_2N = (HO)(CH_2)NC_5H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Das Jodid erhält man beim Kochen von 4-Acetoacetyl-pyridin mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol (TSCHERNZ, M. 22, 618). — Jodid $C_{10}H_{13}O_2N \cdot I$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser).

4. 6.7-Dioxo-1.2.3.4.6.7-hexahydro-chinolin, 1.2.3.4-Tetrahydro-chinolinchinon-(6.7) $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel.



1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolinchinon-(6.7)-imid-(7)-oxim-(6) bzw. 1-Methyl-6-nitroso-7-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 6-Nitroso-7-amino-kairolin $C_9H_{11}ON_2$, Formel I

besw. II. Zur Konstitution vgl. I. HO-N: II. ON:

v. BRAUN, GRABOWSKI, RAWICZ, B. 46 [1913], 3180. — B. Das Sulfat entsteht beim Behandeln von 7-Amino-kairolin (Syst. No. 3394) mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure unter Kühlung (FEEB, KOENIGS, B. 18, 2391). — Feuerrote Nadeln mit $5H_2O$ (aus Wasser). Wird bei 100° wasserfrei und violett-braun und schmilzt bei 144° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser. Die Lösungen in verd. Säuren sind rot. — $C_{10}H_{13}ON_2 + HCl$ (bei 150°). Rote Nadeln. — Sulfat. Rote Nadeln.

3. [1.2-Dimethyl-cyclohexadien-(3.5)-dicarbonsäure-(1.2)]-imid, [1.2-Dimethyl- $\Delta^{3.5}$ -dihydrophthalsäure]-imid $C_{10}H_{11}O_2N =$

$HC:CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO > NH$. B. Beim Behandeln von Cantharidinsäureimid (Syst. No. 4298) mit Chlorsulfonsäure erst unter Kühlung, zuletzt bei Siedetemperatur; man extrahiert mit Äther und kocht den Extrakt mit Wasser (GADAMER, Ar. 260 [1922], 213, 214; vgl. ANDERLINI, G. 23 I, 126). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (NEGRI, G. 23 I, 127). F: 137° (A.), 139° (G.). — Entfärbt alkal. Permanganat-Lösung (H. MEYER, M. 21, 968).

4. 3¹5¹-Dioxo-2.6-dimethyl-3.5-diäthyl-pyridin, 2.6-Dimethyl-3.5-di-acetyl-pyridin, β, β' -Diacetyl- α, α' -lutidin $C_{11}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Methenyl-bis-acetylaceton (Bd. I, S. 813) durch längere $CH_3 \cdot CO \cdot \langle \text{Ring} \rangle \cdot CO \cdot CH_3$ Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur (CLAISEN, A. 297, 71; Höchster Farb., D.R.P. 79863; Frdl. 4, 1134).

Das Nitrat erhält man beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine gekühlte, alkoholische Lösung von 2.6-Dimethyl-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-pyridin (S. 427) (SCHOLTZ, B. 30, 2297). — Tafeln (aus Äther oder Ligroin). F: 72° (SCH.), $73-74^\circ$ (C.; H. F.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Wasser (C.). Leicht löslich in Salzsäure (C.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol) (C.). — $C_{11}H_{13}O_2N + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 117° (Zers.) (SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_{11}H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 167° (SCH.). Zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren aus Wasser. — $2C_{11}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Stäbchen. F: 179° (SCH.). — Pikrat $C_{11}H_{13}O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (SCH.).

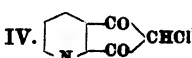
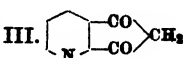
Mono-phenylhydrazon $C_{17}H_{19}ON_3 = NC_6H_5(CH_2)_2(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Das Nitrat erhält man aus äquimolekularen Mengen 2.6-Dimethyl-3.5-diacetyl-pyridin-nitrat und Phenylhydrazin in Alkohol (SCHOLTZ, B. 30, 2298). — Öl. — $C_{17}H_{19}ON_3 + HNO_3$. Gelbe Nadeln. F: 180° .

Bis-phenylhydrazon $C_{23}H_{25}N_5 = NC_6H_5(CH_2)_2[C(CH_3)_2(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5]_2$. B. Aus 1 Mol 2.6-Dimethyl-3.5-diacetyl-pyridin und 2 Mol Phenylhydrazin in Alkohol (SCHOLTZ, B. 30, 2299). — Öl. — $C_{23}H_{25}N_5 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_{23}H_{25}N_5 + HNO_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 232° . Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol.

5. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_8H_5O_2N$.

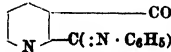
1. 1.3-Dioxo-4-aza-hydrinden¹⁾, 2.3-Malonyl-pyridin $C_8H_5O_2N$, Formel III, bezw. desmotrope Formen.

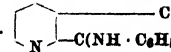


¹⁾ Über den Gebrauch des Präfixes „Aza“ vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

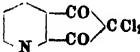
2-Chlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden¹⁾, 2.3-[Chlor-malonyl]-pyridin („Chloroxy-pyrindon“) $C_8H_5O_2NCl$, Formel IV (S. 430), bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei der Behandlung von 2.2-Dichlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden mit Zinnchlorür und Salzsäure (ZINCKE, WINZHEIMER, A. 290, 348). Durch Kochen von freiem oder salzsaurem 7.7-Dichlor-5.6.8-trioxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin mit Wasser (Z., WIN., A. 290, 340, 342). Durch Kochen von 2-Chlor-1-oxo-3-phenylimino-4-aza-hydrinden (s. u.) mit verd. Salzsäure (Z., WIEDERHOLD, A. 290, 375). Aus 2.2-Dichlor-1-oxo-3-oxo-4-aza-hydrinden-carbonsäure-(1) beim Erhitzen auf 100°, beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Natronlauge (Z., WIN., A. 290, 346). — Granatrote Krystalle (aus Wasser oder Eisessig). Färbt sich beim Erhitzen dunkel und verkohlt, ohne zu schmelzen (Z., WIN., A. 290, 342). Sehr schwer löslich in Alkohol; löslich in Alkalilauge, scheidet sich beim Ansäuern der Lösung unverändert wieder ab (Z., WIN., A. 290, 342). Die Salze mit Mineralsäuren werden durch Wasser gespalten (Z., WIN., A. 290, 343). Die Suspension in Eisessig gibt beim Einleiten von Chlor 2.2.x-Trichlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden (s. u.); in Gegenwart von konz. Salzsäure erhält man unter sonst gleichen Bedingungen 2.2-Dichlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden-hydrochlorid (Z., WIN., A. 290, 347, 357). Beim Chlorieren von 2-Chlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden in sodaalkalischer Lösung entsteht je nach den Reaktionsbedingungen 3-Dichloracetyl-picolinsäure oder 3-Trichloracetyl-picolinsäure (Z., WIN., A. 290, 349). 2-Chlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden reagiert mit Anilin in Eisessig unter Bildung von 2-Chlor-1-oxo-3-phenylimino-4-aza-hydrinden (s. u.) (Z., WIN., A. 290, 343). — $NaC_8H_5O_2NCl$. Hellorangefarbene Blättchen (aus Wasser) (Z., WIN., A. 290, 343). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Orangefarbene Nadeln (Z., WIN., A. 290, 343).

2-Chlor-1-oxo-3-phenylimino-4-aza-hydrinden¹⁾ bezw. **2-Chlor-3-oxo-1-anilino-7-aza-inden¹⁾** („Chlor-anilino-pyrindon“) $C_{14}H_9ON_2Cl$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Erwärmen der vorangehenden Verbindung (ZINCKE, WINZHEIMER, A. 290, 343) oder von 1.2-Dichlor-3-oxo-7-aza-inden (Z., WIEDERHOLD, A. 290, 374) mit Anilin in Eisessig. — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 162–163° (Z., WIN.; Z., WIE.). Löslich in Benzol, Äther und Aceton (Z., WIE.). Leicht löslich in Alkalilauge (Z., WIN., A. 290, 327; Z., WIE.). Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 2-Chlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden und Anilin (Z., WIN.; Z., WIE.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Alkalilauge (Z., WIN.; Z., WIE.).

I. 

II. 

2.2-Dichlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden¹⁾, 2.3-[Dichlor-malonyl]-pyridin $C_8H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid erhält man beim Sättigen einer Suspension von 2-Chlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden in Eisessig + konz. Salzsäure mit Chlor (ZINCKE, WINZHEIMER, A. 290, 347). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 106–107°. Leicht löslich in heißem Wasser und in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei Einw. von Zinnchlorür und Salzsäure 2-Chlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden zurück. Wird durch Ammoniak gespalten. Beim Behandeln mit wäBriger oder alkoholischer Alkalilauge oder mit Alkalicarbonat-Lösung erhält man 3-Dichloracetyl-picolinsäure. — Hydrochlorid. Prismen (aus konz. Salzsäure). Wird durch Wasser hydrolysiert. Chloroplatinat. Goldgelbe Prismen. Schmilzt oberhalb 200°.



2.x-Dichlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden¹⁾, x-Chlor-2.3-[chlor-malonyl]-pyridin $C_8H_3O_2NCl_x$, $= NC_4H_2Cl_x < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > CHCl$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Behandeln von 2.2.x-Trichlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden mit Zinnchlorür und Salzsäure (ZINCKE, WINZHEIMER, A. 290, 358). — Rotes Krystallpulver (aus Eisessig). Färbt sich von 150° an dunkel; F: ca. 180° (Zers.). — Gibt mit konz. Salzsäure ein unbeständiges Hydrochlorid, mit Natronlauge ein gelbliches Natriumsalz.

2.2.x-Trichlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden¹⁾, x-Chlor-2.3-[dichlor-malonyl]-pyridin $C_8H_3O_2NCl_x = NC_4H_2Cl_x < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > CCl_2$. *B.* Durch Sättigen einer Suspension von 2-Chlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden in Eisessig mit Chlor (ZINCKE, WINZHEIMER, A. 290, 357). — Krystalle (aus Essigsäure). F: ca. 100°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Salzsäure. — Wird durch Zinnchlorür und Salzsäure in 2.x-Dichlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden übergeführt. Beim Behandeln mit Alkalicarbonat erhält man x-Chlor-3-dichloracetyl-picolinsäure.

¹⁾ Über den Gebrauch des Präfixes „Aza“ vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX–XV.

2. **2,3-Dioxo-indolin** bzw. **2-Oxy-3-oxo-indolenin** $C_8H_5O_3N$, Formel I bzw. II, **Isatin**. Literatur über Isatin: G. HELLER, Über Isatin, Isatyd, Dioxindol und



Indophenin (AHRENS-HERZSCHE Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Neue Folge, Heft 5 [Stuttgart 1931]).

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Geringe Mengen Isatin wurden in einigen Indigo-Proben aus Java nachgewiesen (PERKIN, *Pr. chem. Soc.* **23** [1907], 30; vgl. P. THOMAS, *Soc.* **95**, 801). — B. Isatin, das Lactam der Isatinsäure (Bd. XIV, S. 648), bildet sich aus dieser beim Ansäuern ihrer alkal. Lösungen sowie beim Erwärmen ihrer wäßr. Lösung (ERDMANN, *J. pr.* [1] **24**, 14); daher sind nachstehend auch diejenigen Bildungsweisen angegeben, die primär zu isatinsäuren Salzen führen. Isatin entsteht beim Kochen von 2-Nitro-phenylpropionsäure mit wäßr. Alkalien oder Erdalkalien (BAEYER, *B.* **13**, 2259). Aus 2-Nitro-phenylglyoxylsäure durch Reduktion mit Ferrosulfat und Natronlauge und Ansäuern der erhaltenen Lösung (CLAISEN, SHADWELL, *B.* **12**, 353). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure mit Natronlauge (REISSERT, *B.* **30**, 1038). In geringer Menge beim Erwärmen von Oxanilsäurethioamid (Bd. XII, S. 288) und von Thiooxanilid (Bd. XII, S. 289) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (REISSERT, *B.* **37**, 3724). Beim Erwärmen von Oxalsäure-bis-phenylimidchlorid (Bd. XII, S. 291) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BAUER, *B.* **40**, 2653; vgl. D. R. P. 193633; *C.* **1908** I, 1001; *Frdl.* **9**, 518). Beim Erhitzen von N-Phenylglycin mit Alkalihydroxyden auf mehr als 200° unter beschränktem Zutritt von Luft (BASF, D. R. P. 105102; *Frdl.* **5**, 394). Durch Oxydation von Indoxyl (S. 69) mit Mangandioxyd in alkal. Lösung (BASF, D. R. P. 107719; *Frdl.* **5**, 397). Bei der Oxydation von Carbostryl (S. 77) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (FRIEDLAENDER, OSTERMAIER, *B.* **14**, 1921). Aus 2,4-Dioxo-3-oximino-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin beim Kochen mit konz. Salzsäure (BAEYER, HOMOLKA, *B.* **16**, 2217). Aus Isatin- α -anil (S. 439) durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 113979; *Frdl.* **6**, 583). Aus N-Oxy-dioxindol (Syst. No. 3239) beim Erhitzen für sich, beim Behandeln mit wäßr. Alkalien oder beim Kochen mit Acetanhydrid und Verseifen des entstandenen N-Acetyl-isatins durch siedendes Wasser (KALLE & Co., D. R. P. 184693, 184694; *C.* **1907** II, 198, 199; *Frdl.* **8**, 427; vgl. HELLER, *B.* **42**, 471, 474, 475). Bei der Oxydation von N-Oxy-indol- α -carbonsäure mit Chromessigsäure (REISSERT, *B.* **29**, 657). Durch Oxydation von Indoxylsäure (Syst. No. 3337) mit verd. Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat, Kupfersulfat oder Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (BASF, D. R. P. 107719). Durch Behandeln von 3-Amino-oxindol mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder Kupferchlorid (BAEYER, *B.* **11**, 1228). Bei der Oxydation von Indigo (Syst. No. 3599) mit Salpetersäure oder Chromsäure (ERDMANN, *J. pr.* [1] **24**, 10; LAURENT, *A. ch.* [3] **3**, 372). Durch Reduktion von Anthroxansäure (Syst. No. 4308) mit Ferrosulfat und verd. Ammoniak (SCHILLINGER, WLEÜGEL, *B.* **16**, 2224). Aus Isatogensäureäthylester beim Auflösen in konz. Schwefelsäure und nachfolgenden Verdünnen mit Wasser (BAEYER, *B.* **14**, 1742) oder (neben o.o'-Azobenzoesäure) beim Behandeln mit Soda-Lösung (*B.*, *B.* **15**, 55).

Darstellung aus Indigo: Man rührt 100 Tle. Indigo mit etwas verd. Natronlauge an und behandelt anfangs unter Kühlen und Rühren, zuletzt unter Erwärmen, mit 600 Tln. ca. 15%iger Salpetersäure, die ca. 60 Tle. Chromsäure enthält, bis das Reaktionsgemisch braun geworden ist, läßt erkalten, filtriert, löst den Rückstand in Natronlauge und fällt in der Hitze mit Säure (DIEZ & Co., D. R. P. 229815; *C.* **1911** I, 360; *Frdl.* **10**, 353). Ältere Verfahren zur Darstellung durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure oder Chromsäure: GERICKE, *J. pr.* [1] **95**, 177; KNOP, *J. pr.* [1] **97**, 86; v. SOMMARUGA, *A.* **190**, 369; FORRER, *B.* **17**, 976; KNAPE, *J. pr.* [2] **43**, 211; vgl. a. HOFMANN, *A.* **53**, 11; SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] **4**, 170; KOLBE, *J. pr.* [2] **30**, 469 Anm.

Zur technischen Darstellung benutzt man die Verseifung von Isatin- α -anil mit verd. Schwefelsäure (s. o.) und die Behandlung von Oximinooessigsäureanilid mit konz. Schwefelsäure (SANDMEYER, *Helv.* **2** [1919], 234; GEIGY A.-G., D. R. P. 320647; *Frdl.* **13**, 450); vgl. darüber G. COHN in F. ULLMANN'S Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. VI [Berlin-Wien 1930], S. 268.

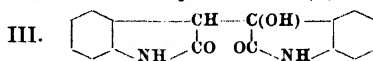
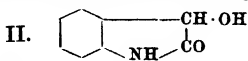
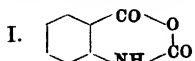
Physikalische Eigenschaften.

Gelbrote Prismen. Monoklin prismatisch (BODEWIG, *J.* **1879**, 477; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **5**, 564). F: 200–201° (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* **15**, 2094), 203,5° (HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* **75**, 644). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 867,4 kcal/Mol (D'ALADERN,

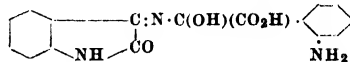
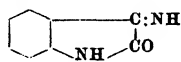
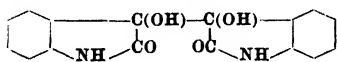
C. r. 116, 1458). Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer in Äther, löslich in siedendem Wasser mit rotbrauner Farbe, schwer löslich in kaltem Wasser (LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 374). Löslichkeit in Alkalien s. unten. Absorptionsspektrum in Alkohol: H., D., *Soc.* 75, 647, 656; KORCZYŃSKI, MARCHELEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* 1902, 248, 259; vgl. *B.* 35, 4337. Elektrische Leitfähigkeit in Pyridin-Lösung: HANTZSCH, CALDWELL, *Ph. Ch.* 61, 232.

Chemisches Verhalten.

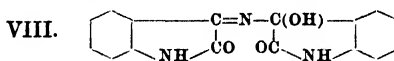
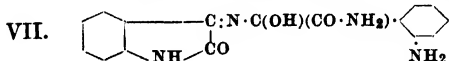
Vgl. auch die Umsetzungen der Isatinsäure, Bd. XIV, S. 648. — Isatin gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig Isatosäureanhydrid (Formel I; Syst. No. 4298) (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 85, 469; vgl. ERDMANN, *B.* 32, 2161). Liefert bei der Reduktion mit Natrium-amalgam in alkal. Lösung Dioxindol (Formel II; Syst. No. 3239) (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 9; KN., *J. pr.* [1] 97, 65), in schwefelsaurer Lösung Isatan (Formel III; Syst. No. 3636) (KN.,



J. pr. [1] 97, 81; *J.* 1865, 584; vgl. WAHL, HANSEN, *C. r.* 178 [1924], 394; HANSEN, *A. ch.* [10] 1 [1924], 132). Wird in alkoh. Lösung durch überschüssiges Schwefelammonium zu Isatan (ERDMANN, *J. pr.* [1] 24, 15; vgl. W., HA., HA.), durch geringere Mengen Schwefelammonium zu Isatyd (Formel IV; Syst. No. 3637) reduziert (LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 382;

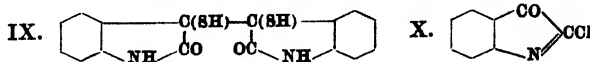


vgl. KOHN, KLEIN, *M.* 33 [1912], 931; KOHN, OSTERSETER, *M.* 37 [1916], 26; W., HA.; HA., *A. ch.* [10] 1, 127; SUMTER, *Am. Soc.* 54 [1932], 2917; STOLLÉ, MERKLE, *J. pr.* [2] 139 [1934], 329; Isatyd entsteht auch bei der Reduktion von Isatin mit Zink und sehr verd. Schwefelsäure (LAU., *A.* 72, 285) oder mit Zinkstaub und Eisessig (BAEYER, *B.* 12, 1309; HELLER, *B.* 37, 943), während man bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedender verdünnter

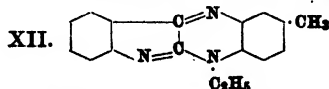


Salzsäure Dioxindol erhält (B., *B.* 12, 1309). Durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure erhielt KNOP (*J. pr.* [1] 97, 83) „Indiretin“ (S. 436). Isatin gibt beim Chlorieren in wäßr. Suspension oder in Eisessig-Lösung 5-Chlor-isatin (LAU., *A. ch.* [3] 3, 378; HOFMANN, *A.* 53, 12 Anm.; MARCHELEWSKI, *B.* 29, 1033; LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2500; KALLE & Co., D. R. P. 206537; *C.* 1909 I, 1061; *Frdl.* 9, 595). Bei der Einw. von Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht Chloranil (Ho., *A.* 52, 65). Gibt mit Bromwasser 5-Brom-isatin (Ho., *A.* 53, 40; LIE., *Kr.*, *B.* 40, 2501). Beim Erhitzen von Isatin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,4) auf 140–150° erhielt SCHÜTZENBERGER (*Bl.* [2] 4, 171) „Isaton“, „Isatochlorin“ und „Isatopurpurin“ (S. 436). Durch Einw. von Stickoxyden auf in Wasser suspendiertes Isatin entsteht Nitrosalicylsäure; beim Eindampfen des Reaktionsgemisches erhält man Pikrinsäure (Ho., *A.* 115, 280, 282). BAEYER, KNOP (*A.* 140, 4) erhielten bei der Einw. von Stickoxyden in Gegenwart von Alkohol Benzoesäure. Isatin liefert beim Nitrieren mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure in der Kälte 5-Nitro-isatin (BAEYER, *B.* 12, 1312; LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2501; vgl. RUPE, KERSTEN, *Helv.* 9 [1926], 579). Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entsteht Isatin-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 3381) (GEIGY & Co., D. R. P. 122233; *C.* 1901 II, 251; *Frdl.* 6, 846; vgl. MARTINET, DORNIER, *C. r.* 172 [1921], 330). Isatin liefert mit Kaliumdisulfid-Lösung sowie mit schwefliger Säure und Äthylamin bzw. Anilin die entsprechenden Salze der isatinschwefligen Säure (S. 439) (LAURENT, *J. pr.* [1] 28, 337; 35, 112; SCHIFF, *A.* 144, 49; HASLINGER, *B.* 41, 1447). Isatin löst sich in konz. Kalilauge in der Kälte mit violetter Farbe, die beim Erhitzen unter Bildung von isatinsäurem Kalium (vgl. Bd. XIV, S. 648) in Gelb übergeht (ERDMANN, *J. pr.* [1] 24, 13; LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 376). Von verd. Soda-Lösung wird Isatin erst bei stärkerem Erwärmen unter Überführung in isatinsäures Natrium gelöst (BAOK, Priv.-Mitt.). Beim Einleiten von Ammoniak-Gas in eine siedende absolut-alkoholische Lösung oder äther. Suspension von Isatin erhält man Imesatin (Formel V) (S. 440) (LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 484; *J. pr.* [1] 35, 126; vgl. REISSERT, HOPFMANN, *B.* 57 [1924], 972, 976; vgl. a. v. SOMMARUGA, REICHARDT, *B.* 10, 433); beim Überleiten von Ammoniak über mit Alkohol angefeuchtetes Isatin erhielt LAURENT (*J. pr.* [1] 35, 122) außerdem „Isatimid“, „Isatilim“ und „Amisatim“ (S. 436 u. 437). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Isatin bei 100° unter Druck entstehen die Verbindungen $C_{16}H_{13}O_2N_4$ (S. 437), $C_{16}H_{11}O_2N_5$ (S. 437) und $C_{16}H_{11}O_2N_5$ (S. 437) (v. S., *A.* 190, 371; 194, 85; vgl. dazu R., H., *B.* 57 [1924], 976). Isatin gibt mit wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 40–50° Isamsäure (S. 442) (Formel VI), Isamid (S. 442) (Formel VII) und Imasatin (Formel VIII) (S. 442) (LAU., *A. ch.*

[3] 3, 486, 488, 490; *J. pr.* [1] 35, 118; vgl. R., H., *B.* 57 [1924], 973). Liefert mit Hydroxylamin Isatin- β -oxim (S. 443) (GABRIEL, *B.* 16, 518; BAEYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1706; MARCHELEWSKI, *B.* 29, 1031). Gibt mit Hydrazinhydrat in Alkohol Isatin- β -hydrazon (S. 444) (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 188; vgl. BORSOHE, MEYER, *B.* 54 [1921], 2844); reagiert analog mit Benzhydrazid (STUIVE, *J. pr.* [2] 50, 307), Semicarbazid (MA., *B.* 29, 1032) und Phenylhydrazin (E. FISCHER, *B.* 17, 577; vgl. SCHUNCK, MA., *B.* 28, 543). Isatin gibt bei der Einw. von Schwefelwasserstoff in siedendem Alkohol Dithioisatyd (Formel IX; Syst. No. 3637) (ERDMANN, *J. pr.* [1] 24, 16; LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 463; *J. pr.* [1] 25, 438; vgl. DORNIER, MARTINET, *Bl.* [4] 33 [1923], 782 Anm.; HANSEN, *A. ch.* [10] 1 [1924], 119). Einw. von Schwefelammonium-Lösung s. S. 433. Liefert mit Phosphorpentachlorid in siedendem Benzol Isatinchlorid (Formel X) (S. 302) (BAEYER, *B.* 12, 456).

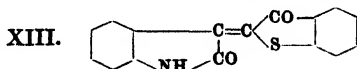


Durch Einw. von Methyljodid erhält man aus dem Natriumsalz des Isatins bei 100° N-Methyl-isatin (S. 446) (HELLER, *B.* 40, 1295), aus dem Silbersalz des Isatins in Äther oder Benzol bei gewöhnlicher Temperatur O-Methyl-isatin (Syst. No. 3239) (BAEYER, OERONOMIDES, *B.* 15, 2093; HE., *B.* 40, 1296; HANTZSCH, *B.* 54 [1921], 1242; 55 [1922], 3190). Benzol reagiert in Gegenwart von konz. Schwefelsäure nicht mit Isatin (B., LAZARUS, *B.* 18, 2638); mit Toluol gibt Isatin in Gegenwart von konz. Schwefelsäure 3,3-Di-p-tolyl-oxindol (S. 361). Durch Umsetzung mit Phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure erhält man 3,3-Bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3240) (B., LA., *B.* 18, 2641; LIEBERMANN, DANAILA, *B.* 40, 3592); analog verläuft die Reaktion mit Anisol (B., LA.). Einw. von Acetaldoxim, Aceton, Methyläthylketon, Acetophenon und Desoxybenzoin in alkal. Lösung s. im Artikel Isatinsäure, Bd. XIV, S. 648. Isatin liefert mit Cyclohexanon in heißer, wäßrig-alkoholischer Kalilauge 1,2,3,4-Tetrahydro-acridin-carbonsäure-(9) (Syst. No. 3262) (BORSOHE, *B.* 41, 2207). Gibt mit wasserfreier Blausäure Isatin- β -cyanhydrin (Syst. No. 3371) (HELLER, *J. pr.* [2] 77, 171). Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid N-Acetyl-isatin (SUIDA, *B.* 11, 585; CAMPS, *Ar.* 237, 687). Durch Einw. von Benzoylchlorid auf Isatin bei 170° (HE., *B.* 36, 2764) oder in Gegenwart von Pyridin in der Kälte (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2502 Anm. 2) oder auf das in Benzol suspendierte Natriumsalz des Isatins (HE., *B.* 40, 1295) entsteht N-Benzoyl-isatin. Reaktion mit Benzhydrazid und Semicarbazid s. oben. Isatin liefert beim Erhitzen mit Phenyllessigsäure und wasserfreiem Natriumacetat auf 200–220° oder mit Phenyllessigsäureanhydrid auf 180° 2-Oxy-3-phenyl-cinchoninsäure (Syst. No. 3344) (HÜBNER, *B.* 41, 483; BORSOHE, JACOBS, *B.* 47 [1914], 354, 357; vgl. GYSAR, *B.* 26, 2484). Gibt beim Erhitzen mit Diacetonitril ohne Verdünnungsmittel oder in wäßr. Lösung oder in Natriumcarbonat- oder Natriumdicarbonat-Lösung eine Verbindung $C_{16}H_{12}ON_4$ (S. 437) (v. WALTHER, *J. pr.* [2] 67, 511); Reaktion mit Diacetonitril und Natronlauge s. bei Isatinsäure, Bd. XIV, S. 648. Liefert in alkoh. Lösung mit 1 Mol Äthylamin Isatin- β -äthylimid (S. 440), mit überschüssigem Äthylamin 1-Äthyl-3,3-bis-äthylamino-oxindol(?) (S. 446) (HASLINGER, *B.* 40, 3599). Gibt mit Diäthylamin und Formaldehyd in siedendem Alkohol N-Diäthylaminomethyl-isatin (S. 447) (EINHORN, GÖTTLEB, *B.* 42, 4851). Beim Erhitzen von Isatin mit Anilin und etwas Alkohol entsteht Isatin- β -anil (S. 441) (ENGELHARDT, *J. pr.* [1] 65, 281). Isatin gibt mit Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid 3,3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3427) (BAEYER, LAZARUS, *B.* 18, 2642; HALLER, GUYOT, *C. r.* 144, 950). Gibt beim Erhitzen mit Äthylanilin und Alkohol 3,3-Bis-äthyl-anilino-oxindol (S. 442) (SCHIFF, *A.* 144, 55). Liefert mit Äthylanilin und Formaldehyd in siedendem Alkohol N-Äthylanilinomethyl-isatin (S. 447) (EL., GÖ., *B.* 42, 4852). Gibt beim Erhitzen mit Phenylisocyanat und etwas Benzol auf 130° im Rohr Isatin-N-carbonsäure-anilid (S. 449) (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 283). Beim Kochen von Isatin mit o-Phenylendiamin in verd. Essigsäure entsteht Indophenazin (Formel XI; Syst. No. 3814) (MARCHELEWSKI, *B.* 28, 2528); fügt man eine essigsäure Lösung von o-Phenylendiamin zu einer siedenden



wäßrigen Lösung von Isatin, so erhält man Indophenazin und 3-Oxy-2-[2-amino-phenyl]-chinoxalin (MA., *J. pr.* [2] 60, 407; MA., SOSNOWSKI, *B.* 34, 1108; BURACZEWSKI, MA., *B.* 34, 4010). Isatin liefert mit 1 Mol p-Phenylendiamin in Gegenwart von freier Essigsäure die Verbindung $HN \langle \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C \langle \begin{smallmatrix} NH \cdot C_6H_4 \cdot N : C \langle \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle NH \end{smallmatrix} \rangle$ (S. 443) (MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] 73, 471; vgl. BINZ, HURTER, *B.* 48 [1915], 1038). Gibt mit 3-Amino-4-äthyl-

amino-toluol in siedendem Eisessig die Verbindung der Formel XII (S. 434) (Syst. No. 3814) (MARCHELEWSKI, RADOLIFFE, *B.* 34, 1114). Die Reaktionen mit N.N.-Dimethyl-p-phenyldiamin (MÖHLAU, LITTE, *J. pr.* [2] 73, 470), 4-Amino-phenol (Mö., L., *J. pr.* [2] 73, 469), 3-Amino-benzoesäure und 3-Amino-benzamid (SCHIFF, *A.* 210, 121; 218, 192) verlaufen analog der Einw. von Anilin (S. 434). Reaktion mit Phenylhydrazin s. S. 434. Kondensation mit Arylhydrazinsulfonsäuren: AGFA, D. R. P. 40746; *Frdl.* 1, 560.



Isatin kondensiert sich mit Thiophen in Benzol bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure unter Bildung von Indophenin (S. 438) (BAYER, LAZARUS, *B.* 18, 2637; vgl. *B.*, *B.* 12, 1311; V. MEYER, *B.* 15, 2893; 16, 1465; BAYER bei V. M., *B.* 16, 1477). Liefert mit 3-Oxy-thionaphthen in saurer oder alkalischer Lösung [Thionaphthen-(2)]-[indol-(3)]-indigo (Formel XIII; Syst. No. 4298) (BEZDIK, FRIEDLAENDER, *M.* 29, 376; KALLE & Co., D. R. P. 182260; *C.* 1907 II, 867; *Frdl.* 8, 484). Analog entsteht bei der Einw. auf 5-Methyl-cumaranon in Eisessig-Schwefelsäure [5-Methyl-cumaron-(2)]-[indol-(3)]-indigo (Syst. No. 4298) (FRIES, FINCK, *B.* 41, 4294), bei der Einw. auf 6.7-Dioxy-cumaranon in heißer Salzsäure [6.7-Dioxy-cumaron-(2)]-[indol-(3)]-indigo (Gallorubin; Syst. No. 4300) (FEUERSTEIN, BRASS, *B.* 37, 828). OSTER (*B.* 37, 3350) erhielt durch Umsetzung von Isatin mit ca. 1 Mol Thiophthen in Eisessig-Schwefelsäure in der Kälte eine Verbindung $C_{14}H_8ONS_2$ (S. 438), durch Einw. von überschüssigem Isatin auf Thiophthen in heißer Eisessig-Schwefelsäure eine Verbindung $C_{22}H_{10}O_2N_2S_2$ (S. 438) (vgl. indessen STEINKOPF, HEMPEL, *A.* 495 [1932], 149). Isatin gibt mit Piperidin in siedendem Alkohol 3.3-Dipiperidino-oxindol (S. 442) (SCHOTTEN, *B.* 24, 1367; LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2504) und Isatinsäure-piperidid (Bd. XX, S. 77) (LIE., KR.). Gibt mit Pyrrol in verd. Schwefelsäure Pyrrolblau A und Pyrrolblau B (S. 438) (LIE., HÄSE, *B.* 38, 2847; L., KRAUSS, *B.* 40, 2493; vgl. V. MEYER, *B.* 16, 2974; M., STADLER, *B.* 17, 1034; CIAMICIAN, SILBER, *B.* 17, 142; vgl. a. PRATESI, *A.* 504 [1933], 258). Isatin gibt mit Indoxyl bei Gegenwart von Natriumcarbonat in Alkohol Indirubin (Formel XIV) (Syst. No. 3599) (BAYER, *B.* 14, 1745). Liefert mit Oxindol bei Gegenwart von Salzsäure in Eisessig Bis-[indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599) (WAHL, BAGARD, *C. r.* 148, 718; *Bl.* [4] 5, 1040). Gibt mit Dioxindol in Wasser bei 100° oder besser bei Gegenwart von etwas Piperidin in Alkohol auf dem Wasserbad Isatyd (Formel IV auf S. 433) (Syst. No. 3637) (HELLER, *B.* 37, 944; WAHL, HANSEN, *C. r.* 178 [1924], 394; HANSEN, *A. ch.* [10] 1 [1924], 126). Liefert mit Piperazin in siedendem Alkohol eine Verbindung $C_{24}H_{22}O_2N_6$ (s. bei Piperazin, Syst. No. 3460) (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2511). Über einen Farbstoff, der bei der Einw. von Isatin auf Extrakte aus getrockneten Waidblättern (von *Isatis tinctoria*) entsteht, vgl. MARCHELEWSKI, *B.* 35, 4339.

Die alkoh. Lösung von Isatin erteilt der Haut einen unangenehmen, anhaftenden Geruch (ERDMANN, *J. pr.* [1] 24, 12; vgl. SCHIFF, *A.* 144, 49 Anm.).

Analytisches.

Über die auf der Bildung von Indophenin beruhende Blaufärbung mit Thiophen und konz. Schwefelsäure s. S. 438. Isatin gibt in heißer konzentrierter Schwefelsäure mit Brenzschleimsäure, Dehydroschleimsäure und Arabonsäure eine violette, mit Schleimsäure, Zuckersäure, Isozuckersäure und dem Dilacton der Mannozuckersäure eine grüne, mit Rhamnohexonsäurelacton eine weinrote Färbung (YODER, TOLLENS, *B.* 34, 3461). Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS, *Ch. Z.* 26, 1153.

Säure und additionelle Verbindungen des Isatins.

Über die Konstitution der Metallsalze des Isatins vgl. HANTZSCH, *B.* 54 [1921], 1257; 58 [1925], 688. — $NaC_8H_5O_2N$. Dunkelviolett, fast schwarz. Schwer löslich in absol. Alkohol (HELLER, *B.* 40, 1294). Geht in wäBr. Lösung in isatinsaures Natrium über; Änderung der elektrischen Leitfähigkeit im Verlauf dieser Reaktion: DEUSSEN, HELLER, NÖTZEL, *B.* 40, 1301. — $KC_8H_5O_2N$. Dunkelviolettrot. Löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (PETERS, *B.* 40, 236). — $CuC_8H_5O_2N + 2NH_3(?)$. Hellbraun (LAURENT, *J. pr.* [1] 35, 111). — $AgC_8H_5O_2N$. Bordeauxroter Niederschlag (H., *B.* 40, 1296; vgl. L., *J. pr.* [1] 35, 109; BAYER, OKONOMIDES, *B.* 15, 2093). Beim Behandeln mit Natronlauge scheidet sich Silberoxyd ab (H., P., *B.* 40, 235). — $AgC_8H_5O_2N + NH_3$. Krystallinisch (L., *J. pr.* [1] 35, 110). — $Hg(C_8H_5O_2N)_2$. Dunkelrote Krystalle (P., *B.* 40, 236). Leicht löslich in kaltem Pyridin und in heißem Eisessig mit roter Farbe, schwer in siedendem Wasser unter Zersetzung. Löslich in verd. Kalilauge mit gelber Farbe; beim Ansäuern der Lösung mit verd. Schwefelsäure erhält man das Salz $Hg(NH \cdot C_8H_4 \cdot CO \cdot CO_2H)_2 + 2H_2O$ (s. bei Isatinsäure, Bd. XIV,

S. 648). — Verbindung mit Thiophenol $C_6H_5O_2N + C_6H_4S$. Nadeln. Unlöslich in Wasser; löslich in heißem Alkohol mit gelber Farbe; wird durch heißes Benzol in die Komponenten gespalten (BAUMANN, *B.* 18, 890).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Isatin.

Imesatin $C_8H_6ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(:NH) \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} > CO$ s. S. 440.

Isamsäure (Imasatinsäure) $C_{16}H_{13}O_4N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} > CO \begin{smallmatrix} N \\ \backslash \\ C(OH)(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$ s. S. 442.

Isamid (Amesatin) $C_{16}H_{14}O_3N_4 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} > CO \begin{smallmatrix} N \\ \backslash \\ C(OH)(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$ s. S. 442.

Imasatin $C_{16}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} > CO \begin{smallmatrix} N \\ \backslash \\ OC \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \backslash \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_4$ s. S. 442.

Isatan $C_{16}H_{13}O_3N_2$. Ist als 3-Oxy-2,2'-dioxo-diindoliny-(3,3') (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3636) erkannt worden (WAHL, HANSEN, *C. r.* 178 [1924], 394; HANSEN, *A. ch.* [10] 1 [1924], 128; vgl. a. LEFÈVRE, *Bl.* [4] 19 [1916], 116). Eine von ERDMANN (*J. pr.* [1] 24, 15) als Isatyd (s. u.) angesehene Verbindung ist ebenfalls Isatan gewesen (W., H., *C. r.* 178 [1924], 395; H., *A. ch.* [10] 1 [1924], 123, 133); ferner ist auch das von LAURENT (*A. ch.* [3] 3, 475; *J. pr.* [1] 25, 449; *A.* 72, 283) beschriebene Hydrindin mit Isatan zu identifizieren (SANDER, *B.* 58 [1925], 820).

Isatyd $C_{16}H_{13}O_4N_2$. Ist als 3,3'-Dioxy-2,2'-dioxo-diindoliny-(3,3') (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3637) erkannt worden (KOHN, KLEIN, *M.* 33 [1912], 931; K., OSTERSETZER, *M.* 37 [1916], 26; WAHL, HANSEN, *C. r.* 178 [1924], 395; HANSEN, *A. ch.* [10] 1 [1924], 125; SUMPTER, *Am. Soc.* 54 [1932], 2917; STOLLÉ, MERKLE, *J. pr.* [2] 139 [1934], 329). Eine von ERDMANN (*J. pr.* [1] 24, 15) als Isatyd angesehene Verbindung s. o. bei Isatan.

Dithioisatyd, Disulfisatyd $C_{16}H_{13}O_2N_2S_2$. Ist als 3,3'-Dimercapto-2,2'-dioxo-diindoliny-(3,3') (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3637) erkannt worden (HANSEN, *A. ch.* [10] 1 [1924], 119; vgl. a. DORNIER, MARTINET, *Bl.* [4] 33 [1923], 782 Anm.).

Hydrindin s. bei Isatan, s. o.

Indin von Laurent und Indin von Knop $C_{16}H_{10}O_2N_2$. Die beiden Verbindungen sind identisch und sind als Bis-[indol-(3)]-indigo (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3599) erkannt worden (DORNIER, MARTINET, *Bl.* [4] 33 [1923], 786; WAHL, HANSEN, *C. r.* 176 [1923], 1071; HANSEN, *A. ch.* [10] 1 [1924], 100; SANDER, *B.* 58 [1925], 820).

„Isaton“ $C_{22}H_{24}O_4N_4$. *B.* Neben „Isatochlorin“ und „Isatopurpurin“ beim Erhitzen von Isatin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,4) auf 140–150° (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] 4, 171). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt und verkohlt beim Erhitzen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

„Isatochlorin“ $C_{22}H_{24}O_4N_4$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Schwarzgrün, amorph. Zersetzt sich beim Erhitzen; unlöslich in organischen Lösungsmitteln (SCH., *Bl.* [2] 4, 172, 174). — Wird beim Erhitzen mit Zinn und Natronlauge weiter reduziert.

„Isatopurpurin“ $C_{22}H_{22}O_4N_4$. *B.* s. o. bei „Isaton“. — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). Bildet beim Erhitzen violette Dämpfe; schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, leicht in Äther (SCH., *Bl.* [2] 4, 172, 174). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Natronlauge ein farbloses Reduktionsprodukt, das bei der Oxydation wieder in Isatopurpurin übergeht.

„Indiretin“ $C_{16}H_{16}O_4N_2$. *B.* Bei der Reduktion von Isatin mit Zinn und konz. Salzsäure (KNOR, *J. pr.* [1] 97, 83). Beim Erhitzen von Isatan (Syst. No. 3636) mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 130° (K.). — Harz, das allmählich zu prismatischen Nadeln erstarrt. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Sehr leicht löslich in Kalilauge, durch Säuren fällbar. — Die Lösungen oxydieren sich an der Luft. — $Ag_2C_{16}H_{14}O_4N_2$. Gelbe Schuppen.

„Isatimid“ $C_{24}H_{20}O_4N_2$ (?). *B.* Neben Imesatin (S. 440), „Isatilim“ (s. u.) und „Amisatim“ (S. 437) beim Leiten von Ammoniak über mit absol. Alkohol angefeuchtetes Isatin (LAURENT, *J. pr.* [1] 35, 122). — Gelbe Tafeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Äther. Löslich in Kalilauge unter Gelbfärbung und Ammoniak-Entwicklung.

„Isatilim“ $C_{24}H_{20}O_4N_2$ (?). *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelb, amorph. Löslich in wägrig-alkoholischer Salzsäure und in Kalilauge (LAURENT, *J. pr.* [1] 35, 124).

Indophenin $C_{24}H_{14}O_4N_2S_2$. Konstitutionsformeln für Indophenin sind von LIEBERMANN, KRAUSS (B. 40, 2499), SCHLENK, BLUM (A. 433 [1923], 95, 99), HELLER (Z. Ang. 87 [1924], 1017; Ch. Z. 54 [1930], 985; 57 [1933], 74), STEINKOPF, ROCH (A. 463 [1930], 257) und STEINKOPF, HEMPEL (A. 495 [1932], 144, 151) aufgestellt worden. — B. Beim Schütteln von Isatin mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure (BAEYER, B. 12, 1311; BAEYER bei V. MEYER, B. 16, 1478; B., LAZARUS, B. 18, 2637; LIEBERMANN, PLEUS, B. 37, 2463). — Blaues Pulver. Nimmt beim Reiben Kupferglanz an. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu sublimieren; unlöslich in Wasser und Kohlenwasserstoffen, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Eisessig mit blauer Farbe (B., B. 12, 1311, 1312). — Gibt bei der Einw. von Zinkstaub und Eisessig oder Kalilauge, oder von Zinn und Salzsäure farblose Lösungen, die an der Luft wieder Indophenin abscheiden (B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (B.); beim Erhitzen der Lösung entsteht eine Disulfonsäure (s. u.) (LIE., PLEUS, B. 37, 2464 Anm. 3).

Indophenindisulfonsäure $C_{24}H_{14}O_6N_2S_4 = C_{24}H_{14}O_4N_2S_2(SO_3H)_2$. B. Beim Erhitzen von Indophenin mit konz. Schwefelsäure (LIEBERMANN, PLEUS, B. 37, 2464 Anm. 3). — Löslich in Wasser mit blauer Farbe. Färbt Seide und Cellulose blau. — $BaC_{24}H_{14}O_6N_2S_4$. Löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_{24}H_{14}ONS_2$. B. Aus Isatin und ca. 1 Mol Thiophthen in Eisessig-Schwefelsäure in der Kälte (OSTER, B. 37, 3350; vgl. indessen STEINKOPF, HEMPEL, A. 495 [1932], 149). — Graues Pulver. Schmilzt bei starkem Erhitzen unter Zersetzung; sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig mit graublauer Farbe (O.). — Färbt sich am Licht allmählich braun; löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlichblauer Farbe (O.).

Verbindung $C_{24}H_{14}O_4N_2S_2$. B. Durch Einw. von überschüssigem Isatin auf Thiophthen in heißer Eisessig-Schwefelsäure (OSTER, B. 37, 3351; vgl. indessen STEINKOPF, HEMPEL, A. 495 [1932], 149). — Blau, amorph. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (O.).

Pyrrrolblau A $C_{24}H_{16}O_3N_4$ oder $C_{24}H_{16}O_3N_4$. B. Man löst 10 g Isatin in 5 l Wasser, fügt ein Gemisch von 50 g konz. Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ l Wasser zu, kühlt auf 5° ab, trägt in Kohlendioxid-Atmosphäre 5 g Pyrrol ein und filtriert nach einigen Stunden unter Luftabschluß (LIEBERMANN, HÄSE, B. 38, 2848; vgl. L., KRAUSS, B. 40, 2493; vgl. a. CIAMICIAN, SILBER, B. 17, 142; V. MEYER, STADLER, B. 17, 1034). — Indigoblaues Pulver. Zersetzt sich in Eisessig- oder Pyridin-Lösung ziemlich rasch (L., H.). Löst sich allmählich in konz. Schwefelsäure mit schmutzig violetter Farbe (L., H.). — Das nach L., H. dargestellte Präparat ist mit Pyrrrolblau B (s. u.) verunreinigt und gibt deshalb beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Pyridin Diacetylpyrrrolblau B (s. u.) (L., H.).

Pyrrrolblau B $C_{24}H_{16}O_3N_4$ oder $C_{24}H_{16}O_3N_4$. B. Man versetzt 100 cm³ einer 1%igen Lösung von Isatin in Eisessig mit 40 cm³ 15%iger Schwefelsäure, fügt bei 0° eine Lösung von 0,75 g Pyrrol in 10 cm³ Eisessig, 5 Min. später 10 cm³ Eiswasser zu, filtriert rasch ab, wäscht mit 60–70%iger Essigsäure, Alkohol und Äther und kocht mehrmals mit Pyridin aus (LIEBERMANN, HÄSE, B. 38, 2851; vgl. L., KRAUSS, B. 40, 2493). Aus N-Acetyl-isatin und Pyrrol bei Gegenwart von verd. Schwefelsäure in Eisessig (L., K., B. 40, 2502). — Cantharidenglänzend, kristallinisch. In Eisessig und Pyridin schwerer löslich als Pyrrrolblau A (L., H.). — Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die allmählich unter Bildung einer Disulfonsäure (s. u.) in Blau übergeht (L., H.).

Disulfonsäure des Pyrrrolblaus B $C_{24}H_{16}O_5N_4S_2$ oder $C_{24}H_{16}O_5N_4S_2$. B. Beim Aufbewahren der Lösungen von Pyrrrolblau B (s. o.) (LIEBERMANN, HÄSE, B. 38, 2852; L., KRAUSS, B. 40, 2493) und von Dibenzoylpyrrrolblau B (S. 449) (L., K., B. 40, 2503) in konz. Schwefelsäure.

Diacetylpyrrrolblau B $C_{28}H_{20}O_4N_4$ oder $C_{28}H_{20}O_4N_4$. B. Beim Erwärmen von Pyrrrolblau B enthaltendem Pyrrrolblau A mit Essigsäureanhydrid und Pyridin (LIEBERMANN, HÄSE, B. 38, 2849; vgl. L., KRAUSS, B. 40, 2493). — Goldglänzende Nadeln. Löslich in heißem Pyridin und Eisessig mit blauer Farbe, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot und färbt sich beim Aufbewahren unter Bildung einer Disulfonsäure (s. u.) erst violett, dann blau.

Disulfonsäure des Diacetylpyrrrolblaus B $C_{28}H_{20}O_6N_4S_2$ oder $C_{28}H_{20}O_6N_4S_2$. B. Beim Aufbewahren einer Lösung von Diacetylpyrrrolblau B in konz. Schwefelsäure (LIEBERMANN, HÄSE, B. 38, 2850; vgl. L., KRAUSS, B. 40, 2493). — Kupferglänzend. Sehr leicht löslich in Wasser mit kornblumenblauer Farbe. — Färbt Seide stahlblau. — $BaC_{28}H_{20}O_6N_4S_2$ (bei 110°).

Dibenzoylpyrrrolblau A und B s. S. 448 und 449.

Isatinblau $C_{21}H_{17}O_2N_2$ s. S. 443.

Funktionelle Derivate des Isatins.

Isatinderivate, die sich nur von der Form $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} C:OH$ ableiten lassen, s. Syst. No. 3239.

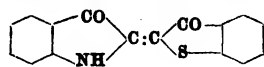
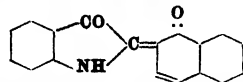
3-Oxy-oxindol-sulfonsäure-(3), Dioxindol-sulfonsäure-(3), isatinschweflige Säure $C_8H_5O_4NS = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)(SO}_3\text{H)} \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen von Isatin mit Kaliumdisulfit oder beim Sättigen einer wäßr. Lösung von isatinsaurem Kalium mit Schwefeldioxyd (LAURENT, *J. pr.* [1] 26, 123; 26, 337). — $NH_4C_8H_5O_4NS$. Gelbliche Tafeln. Sehr leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser (L., *J. pr.* [1] 26, 341). — $KC_8H_5O_4NS + 2H_2O$. Bläugelbe Blättchen oder Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (L., *J. pr.* [1] 26, 337, 338). — Äthylaminsalz $C_8H_5O_4NS + C_2H_5N$. B. Durch Einw. von Äthylamin und Schwefeldioxyd auf in Alkohol suspendiertes Isatin (HASLINGER, *B.* 41, 1447, 1448). Unbeständig. — Anilinsalz $C_8H_5O_4NS + C_6H_5N$. B. Aus Isatin, Anilin und Schwefeldioxyd in Äther (SCHIFF, *A.* 144, 50). Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Liefert beim Erhitzen Phenylmesatin. Wird durch Säuren und Alkalien zersetzt.

3-Äthylamino-oxindol-sulfonsäure-(3) $C_{10}H_{13}O_4N_2S = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(NH}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{)(SO}_3\text{H)} \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine alkoh. Suspension von Isatin- β -äthylimid (HASLINGER, *B.* 41, 1446). — Krystallpulver. — Spaltet beim Erhitzen oder beim Behandeln mit Säuren, Alkalilauge oder Ammoniak Schwefeldioxyd ab. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

Isatin- α -anil $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} C:N\cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Form. B. Beim Eintragen von Thiooxalsäure-amid-[N,N'-diphenyl-amidin] (Bd. XII, S. 293) in auf 90–95° erwärmte konzentrierte Schwefelsäure und nachfolgenden Erhitzen auf 105–110° (GEIGY & Co., D. R. P. 113980; *C.* 1900 II, 929; *Frdl.* 6, 578; SANDMEYER, *Z. Farben- u. Textilchem.* 2 [1903], 134; vgl. G. & Co., D. R. P. 123887; *C.* 1901 II, 750; *Frdl.* 6, 582). Durch Eintragen von Oximinocessigsäure-[N,N'-diphenyl-amidin] (Bd. XII, S. 516) in 40–50° warme konzentrierte Schwefelsäure und nachfolgendes Erhitzen auf 105–110° (G. & Co., D. R. P. 113981; *C.* 1900 II, 929; *Frdl.* 6, 579). Bei der Einw. von Nitrosobenzol auf Indoxylsäure bei Gegenwart von Natriumdicarbonat in alkoholisch-wässriger Lösung (PUMMERER, GOETTLER, *B.* 42, 4273).

Violett-schwarze Nadeln (aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff), orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 126° (SANDMEYER, *Z. Farben- u. Textilchem.* 2, 134), 125–126° (PUMMERER, GOETTLER, *B.* 42, 4273). Leicht löslich in heißem Alkohol mit gelbbrauner, in Benzol und Schwefelkohlenstoff mit himbeerroter Farbe (S.). Leicht löslich in Säuren (S.). Die gelbbraune, alkoholische Lösung gibt mit Natronlauge eine vorübergehende Blaufärbung (S.). — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium Indigo (Syst. No. 3599) (G. & Co., D. R. P. 119280; *C.* 1901 I, 867; *Frdl.* 6, 583; S.). Wird beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Isatin und Anilin gespalten (G. & Co., D. R. P. 113979; *C.* 1900 II, 929; *Frdl.* 6, 583). Liefert mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur α -Thio-isatin (S. 457) und Anilin (G. & Co., D. R. P. 131934; *C.* 1902 I, 1429; *Frdl.* 6, 585; S.), in neutraler oder schwach alkalischer Lösung in der Wärme Indigo und Anilin (RAHTJEN, D. R. P. 175423; *C.* 1906 II, 1095; *Frdl.* 8, 425). Gibt beim Erwärmen mit α -Naphthol und Acetanhydrid [Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3228) (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, *M.* 29, 379); reagiert analog mit 1-Oxy-4-methoxynaphthalin in heißem Acetanhydrid oder Benzol (B., F.; KALLE & Co., D. R. P. 207097; *Frdl.* 9, 606; *C.* 1909 I, 1211). Gibt beim Erhitzen mit Anilin unter Zusatz von etwas Borsäure auf dem Wasserbad Isatin-dianil (HELLER, *B.* 40, 1297). Liefert mit Phenylhydrazin Isatin- α -phenylhydrazon (Syst. No. 3448) (S.; vgl. Hb., *B.* 40, 1298; AUWERS, BOENNEKE, *A.* 351 [1911], 307). Durch Kondensation mit 3-Oxy-thionaphthen erhält man [Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4298) (B., F.; Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 190292; *C.* 1907 II, 2094; *Frdl.* 8, 1375).

Hydrochlorid. Roter, krystallinischer Niederschlag (GEIGY & Co., D. R. P. 123887; SANDMEYER, *Z. Farben- u. Textilchem.* 2 [1903], 135). — Verbindung mit schwefliger Säure $C_{14}H_{10}ON_2 + H_2SO_3$. Gelbliches, krystallinisches Pulver; schwer löslich in Wasser



und Alkohol (G. & Co., D. R. P. 125916; *C.* 1901 II, 1219; *Frdl.* 6, 582; S.). Rötliche, kristallinische Masse (STEFHAN, RAHTJEN, D. R. P. 204478; *C.* 1909 I, 114; *Frdl.* 9, 520). Zerfällt beim Erhitzen für sich, beim Erwärmen mit Alkohol oder beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure in die Komponenten (G. & Co.).

Isatin- α -o-tolylimid $C_{15}H_{13}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Entsteht im Gemisch mit wenig 7-Methyl-isatin-anil-(2) durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf Thiooxalsäure-amid-[N-phenyl-N'-o-tolyl-amidin] (Bd. XII, S. 798) (GEIGY & Co., D. R. P. 115465; *C.* 1901 I, 71; *Frdl.* 6, 580). — Das Gemisch krystallisiert aus Benzol in dunkelbraunvioletten Nadeln und schmilzt bei 152–160°.

Isatin- α -p-tolylimid $C_{15}H_{13}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ bezw. desmotrope Form. *B.* Entsteht im Gemisch mit 5-Methyl-isatin-anil-(2) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Thiooxalsäure-amid-[N-phenyl-N'-p-tolyl-amidin] (Bd. XII, S. 932) (GEIGY & Co., D. R. P. 115465; *C.* 1901 I, 71; *Frdl.* 6, 580). — Das Gemisch krystallisiert aus Alkohol in braunroten Prismen, die bei 150–153° schmelzen.

Isatin- α -[4-dimethylamino-anil] $C_{16}H_{15}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Umsetzung von Indoxylsäure mit salzsaurem p-Nitroso-dimethylanilin bei Gegenwart von Natriumdicarbonat in wäßr. Lösung und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus 80%igem Aceton (PUMMERER, GOETTLER, *B.* 42, 4270, 4273, 4275). — Grünglänzende, im durchfallenden Licht rote Prismen mit $1\frac{1}{2}$ H₂O (aus 80%igem Aceton), blaurote Prismen oder Tafeln (aus Chloroform). F: 182°. Löslich in Methylalkohol mit roter, in Essigester und Chloroform mit blauroter Farbe, schwer löslich in Benzol mit violettblauer, in Äther oder Schwefelkohlenstoff mit blauer Farbe. Sehr schwer löslich in Natronlauge; gibt mit alkoh. Kalilauge eine vorübergehende Blaufärbung. — Wird durch Säuren in Isatin und N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin gespalten. Gibt mit Methyljodid und Natriummethylat-Lösung N-Methyl-isatin- α -[4-dimethylamino-anil]. — $C_{16}H_{15}ON_2 + HCl + \frac{1}{2} H_2O$. Blaue, violettglänzende Prismen. Löslich in Chloroform und Phenol mit blauer, in Essigester und Alkohol mit blauroter, in Wasser mit braunroter Farbe. Geht beim Erhitzen auf 120° oder beim Verreiben mit Äther oder Aceton in ein gelbes Monohydrochlorid über; dieses schmilzt bei 210–220° unter Zersetzung, ist in Chloroform unlöslich und löst sich in Phenol, Alkohol und Wasser mit derselben Farbe wie das blaue Salz; beim Fällen der Lösung in Phenol mit Benzol und Petroläther erhält man das blaue Salz zurück. — $C_{16}H_{15}ON_2 + 2HCl$. Gelb. F: 135–136°. Die Lösung in äther. Salzsäure scheidet beim Aufbewahren sehr rasch Isatin ab. — Pikrat $2C_{16}H_{15}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$. Blauschwarze, im durchfallenden Licht gelbgrüne Prismen (aus Benzol). F: 179–180°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Chloroform, sehr schwer löslich in heißem, fast unlöslich in kaltem Benzol. Löst sich in Alkohol und Aceton mit roter, in Chloroform und Benzol mit blauer Farbe. — Oxalat $C_{16}H_{15}ON_2 + 1\frac{1}{2} C_2H_2O_4$. Blaue Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Löslich in Aceton mit violettroter, in Wasser mit brauner Farbe, sehr schwer löslich in Chloroform mit blauer Farbe, unlöslich in Benzol.

Isatin- β -imid, Imesatin $C_8H_5ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. REISSERT, HOPFMANN, *B.* 57 [1924], 973. — *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine siedende, absolut-alkoholische Lösung von Isatin (LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 484; vgl. L., *J. pr.* [1] 35, 122). — Dunkelgelbe Prismen. F: 175–176° (R., H., *B.* 57 [1924], 976). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser (L., *A. ch.* [3] 3, 485). — Gibt beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien Isatin (L., *A. ch.* [3] 3, 485).

Isatin- β -äthylimid, Äthylimesatin $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot C_2H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} > CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und 1 Mol Äthylamin in Alkohol (HASLINGER, *B.* 40, 3599). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). Zersetzt sich bei ca. 152° (H., *B.* 40, 3599). — Wird von verd. Säuren mit roter, von konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe gelöst und in Isatin und Äthylamin gespalten (H., *B.* 40, 3598, 3599). Bei mehrtägiger Einw. von überschüssiger alkoholischer Kalilauge entsteht Benzoylenharnstoff (Syst. No. 3568) (H., *B.* 41, 1449). Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die alkoh. Suspension von Isatin- β -äthylimid erhält man 3-Äthylamino-oxindol-sulfonsäure-(3) (S. 439) (H., *B.* 41, 1446).

Isatin- β -isoamylimid, Isoamylimesatin $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(:N \cdot C_5H_{11}) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und Isoamylamin beim Erhitzen (SCHIFF, *A.* 144, 53). — Gelbes Krystallpulver (aus Äther). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol. — Einw. von Schwefeldioxyd in Äther: SCH., *A.* 144, 54 Anm.; vgl. HASLINGER, *B.* 41, 1447.

Isatin- β -anil, Phenylimesatin $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(:N \cdot C_6H_5) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und Anilin beim Erhitzen in Gegenwart von etwas Alkohol (ENGELHARDT, *J. pr.* [1] 65, 261). Beim Erhitzen des Anilinsalzes der Oxindol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 3381) (SCHIFF, *A.* 144, 51). Neben 4,4'-Diamino-diphenyllessigsäure beim Erwärmen von Anilin mit 4 Mol Dichloressigsäure auf dem Wasserbad (OSTROMYSSLENSKI, *B.* 40, 4978; 41, 3022). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in siedendem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser (E.). — Gibt beim Kochen mit Salzsäure Isatin und Anilin, beim Erwärmen mit Kalilauge isatinsaures Kalium und Anilin (E.).

Isatin- β -[4-chlor-anil], [4-Chlor-phenyl]-imesatin $C_{14}H_9ON_2Cl = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(:N \cdot C_6H_4Cl) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und 4-Chlor-anilin in siedendem Alkohol (ENGELHARDT, *J. pr.* [1] 65, 267). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Isatin- β -[4-brom-anil], [4-Brom-phenyl]-imesatin $C_{14}H_9ON_2Br = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(:N \cdot C_6H_4Br) \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und 4-Brom-anilin in siedendem Alkohol (ENGELHARDT, *J. pr.* [1] 65, 266). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Isatin- β -[4-oxy-anil], [4-Oxy-phenyl]-imesatin $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=N \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von Isatin mit salzsaurem 4-Amino-phenol in Gegenwart von Natriumacetat in alkoh. Lösung (MÖHLAU, LITTER, *J. pr.* [2] 73, 469). — Rote Prismen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300°. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Toluol, Methanol, Chloroform und Essigester, unlöslich in Benzol. Löst sich in Alkalilauge mit roter, in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. — Wird beim Kochen mit verd. Säuren in Isatin und 4-Amino-phenol gespalten.

Isatin- β -[4-methoxy-anil], [4-Methoxy-phenyl]-imesatin $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. Über das Auftreten zweier Krystallmodifikationen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* 40, 1419.

Isatin- β -[3-carboxy-anil] $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und 3-Amino-benzoesäure in siedendem Alkohol (SCHIFF, *G.* 11, 457; *A.* 210, 121). — Gelbe Krystalle. F: 251–253° (Zers.). Löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt Isatin- β -anil.

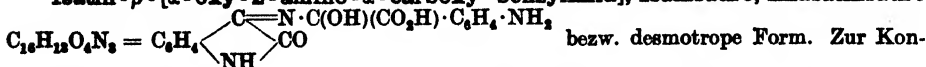
Amid $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und 3-Amino-benzamid in siedendem Alkohol (SCHIFF, *A.* 218, 192). — Gelbe Tafeln (aus Essigsäure + Alkohol). F: 280° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Benzaldehyd eine gelbe, krystallinische Verbindung $C_{37}H_{26}O_4N_6$.

Isatin- β -[4-amino-anil], [4-Amino-phenyl]-imesatin $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. Eine von MÖHLAU, LITTER (*J. pr.* [2] 73, 471) so formulierte Verbindung ist von BINZ, HUETER (*B.* 48 [1915], 1038) als Verbindung $C_{38}H_{25}O_3N_7$ (S. 443) erkannt worden.

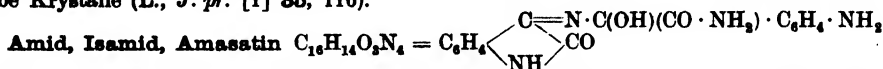
Isatin- β -[4-dimethylamino-anil], [4-Dimethylamino-phenyl]-imesatin $C_{16}H_{15}ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C=N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von Isatin mit N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin-sulfat und Natriumacetat in verd. Alkohol

(MÖHLAU, LITTE, *J. pr.* [2] 73, 470; vgl. PUMMERER, GOETTLER, *B.* 42, 4278). — Metallglänzende Nadeln oder violette Prismen (aus Alkohol). F: 215° (M., L.), 221—222° (P., G.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Methanol und Pyridin, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther (M., L.). — Wird beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien in Isatin und N.N-Dimethyl-p-phenyldiamin gespalten (M., L.).

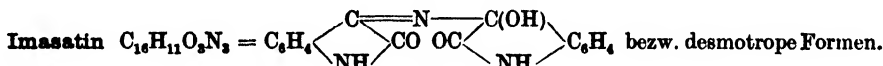
Isatin- β -(α -oxy-2-amino- α -carboxy-benzylimid), Isamsäure, Imasatinsäure



stitution vgl. REISSERT, HOPPMANN, *B.* 57 [1924], 973. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von wäbrig-alkoholischem Ammoniak auf Isatin bei 40—50° (LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 490). Aus dem Amid (s. u.) beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien (L., *A. ch.* [3] 3, 489; *J. pr.* [1] 35, 116; R., H., *B.* 57 [1924], 978). — Rote Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 164—165° (Zers.) (R., H., *B.* 57 [1924], 978). — Gibt beim Kochen mit verd. Säuren Isatin und Ammoniak (L., *J. pr.* [1] 35, 117). Das Ammoniumsalz geht beim Erhitzen auf 170—175° in das Amid (s. u.) über (R., H., *B.* 57 [1924], 978; vgl. L., *J. pr.* [1] 35, 117). Einw. von unverdünntem Brom: L., *J. pr.* [1] 35, 121. — $Ba(C_{16}H_{13}O_4N_2)_2$. Gelbe Krystalle (L., *J. pr.* [1] 35, 116).



bzw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. REISSERT, HOPPMANN, *B.* 57 [1924], 975. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von wäbrig-alkoholischem Ammoniak auf Isatin bei 40—50° (L., *A. ch.* [3] 3, 488). Aus dem Ammoniumsalz der Isamsäure (s. o.) beim Erhitzen auf 170—175° (R., H., *B.* 57 [1924], 978; vgl. L., *J. pr.* [1] 35, 117). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 193° (R., H.). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther (L., *A. ch.* [3] 3, 489). Löslich in Mineralsäuren mit violetter Farbe (L.). — Geht beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien in Isamsäure über (L., *A. ch.* [3] 3, 489; *J. pr.* [1] 35, 116; R., H.).

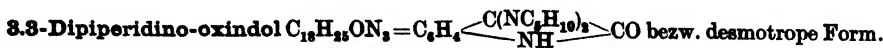


Zur Konstitution vgl. REISSERT, HOPPMANN, *B.* 57 [1924], 975. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von wäbrig-alkoholischem Ammoniak auf Isatin bei 40—50° (LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 486; *J. pr.* [1] 35, 114). — Graugelbe, schlecht ausgebildete Krystalle. Schmilzt bei ca. 230° (R., H., *B.* 57 [1924], 980). Unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol (L., *A. ch.* [3] 3, 487).



B. Aus Isatin- α -anil und 2 1/2 Tln. Anilin auf dem Wasserbade, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Borsäure (HELLER, *B.* 40, 1297). Aus O-Methyl-isatin (Syst. No. 3239) und überschüssigem Anilin in Benzol (H., *B.* 40, 1297). — Dunkelrote Prismen (aus Benzol). F: 210°. Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol und Aceton, leichter in Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzgrüner Farbe. — Sehr beständig gegen Reduktionsmittel. Wird durch verd. Salzsäure in Isatin und Anilin gespalten.

3,3-Bis-äthylanilino-oxindol $C_{24}H_{25}ON_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown N(C_2H_5) \cdot C_6H_5 \\ \diagup NH \end{array} \diagdown CO \text{ bzw. des-}$
motrope Form. *B.* Durch Erhitzen von Isatin mit 2 Tln. Äthylanilin unter Zusatz von Alkohol (SCHIFF, *A.* 144, 55). — Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Wird durch Säuren, Alkalien oder heißes Wasser in Isatin und Äthylanilin gespalten.



B. Aus Isatin und 2 Mol Piperidin in Alkohol auf dem Wasserbad (SCHOTTEN, *B.* 24, 1367; vgl. LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2504). — Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform (SCH.). — Geht bei raschem Erhitzen auf 125° bis 160° (SCH.) oder bei der Einw. von Acetanhydrid (SCH.; L., K.) in Isatinblau (S. 443) über. Wird durch Mineralsäuren und durch Alkalien in Isatin und Piperidin gespalten (SCH.).

Isatinblau $C_{11}H_7O_2N_2$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2514; HELLER, *Ch. Z.* 54 [1930], 986. — *B.* Aus 3,3-Dipiperidino-oxindol bei raschem Erhitzen auf 125–160° (SCHOTTEN, *B.* 24, 1368) oder beim Behandeln mit Acetanhydrid (SCH., *B.* 24, 1369), am besten in siedendem Toluol (L., K., *B.* 40, 2513). — Blaues, indigoartiges, kupferglänzendes Pulver. — Wird durch konz. Schwefelsäure unter Sulfurierung mit schwach roter Farbe gelöst (L., K.). Gibt mit Traubenzucker, Alkohol und etwas Alkali eine Küpen-Lösung (L., K.). — $C_{11}H_7O_2N_2 + HCl$. Braune, metallglänzende Nadeln (L., K.).

Verbindung $C_{10}H_7O_2N_2 = HN \langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C(NH \cdot C_6H_4 \cdot N : C \langle \begin{smallmatrix} C_6H_4 \\ CO \end{smallmatrix} \rangle NH)$ bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. BRNZ, HUETER, *B.* 48 [1915], 1038. — *B.* Aus Isatin, p-Phenylendiamin-hydrochlorid und Natriumacetat in heißem verdünntem Alkohol (MÖHLAU, LITTEB, *J. pr.* [2] 73, 471). — Gelbrote Schuppen (aus Pyridin). F: 310° (Zers.) (B., H., *B.* 48, 1041). Leicht löslich in Pyridin, sehr schwer in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser (M., L.). Löslich in Natronlauge mit roter, in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (M., L.). — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure Isatin und p-Phenylendiamin (M., L.).

Isatin- α -oxim, α -Isatoxim, 2-Oximino-indoxyl $C_8H_5O_2N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C:N \cdot OH$.

B. Beim Erwärmen von Thiooxalsäure-amid-anilidoxim (Bd. XII, S. 289) mit konz. Schwefelsäure (WIELAND, GMELIN, *B.* 41, 3516). Beim Behandeln von 3-Äthoxy-indol-carbonsäure-(2) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (BAEYER, *B.* 14, 1743; 15, 782; 16, 2191). — Gelbe bis orangefarbene Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 198–200° (W., G.); zersetzt sich gegen 200° (B., *B.* 14, 1743; 15, 783). Löslich in Alkalien, durch Kohlendioxyd fällbar (B., *B.* 15, 783). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und nachfolgender Behandlung mit Eisenchlorid oder salpetriger Säure Isatin (B., *B.* 15, 784; W., G.). Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäure Indigo (W., G.). Gibt mit 1 Mol Äthyljodid bei Gegenwart von 1 Mol Kaliumhydroxyd oder Natriumäthylat in Alkohol Isatin- α -[oximäthyläther] (a. u.); bei zweimaliger Umsetzung mit je 1 Mol Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol erhält man N-Äthyl-isatin- α -[oximäthyläther] (S. 446) (B., *B.* 15, 783; 16, 2192, 2193). — Die wäBr. Lösung des Ammoniumsalzes gibt mit neutraler Silbernitrat-Lösung einen braunen, mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung einen violetten Niederschlag (B., *B.* 15, 783; W., G.).

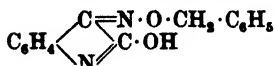
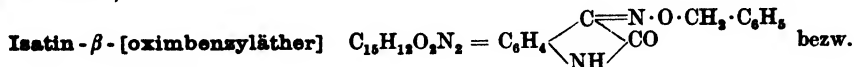
Isatin- α -[oximäthyläther] $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \rangle C:N \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Isatin- α -oxim und Äthyljodid bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd oder Natriumäthylat in Alkohol (BAEYER, *B.* 15, 783; 16, 2192). — Bräunlichgelbe Blättchen. F: 135°. Löslich in verd. Natronlauge und in alkoh. Kalilauge mit violetter, in Natriumäthylat-Lösung mit blauer Farbe. — Gibt bei Reduktion und nachfolgender Oxydation Isatin. — Die Lösung in verd. Natronlauge gibt mit Silbernitrat einen blauen Niederschlag.

Isatin- β -oxim, β -Isatoxim, 3-Oximino-oxindol $C_8H_5O_2N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C:N \cdot OH \\ NH \end{smallmatrix} \rangle CO$

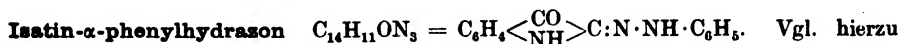
bezw. $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C:N \cdot OH \\ N \end{smallmatrix} \rangle C \cdot OH$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine wäBr. Lösung von Oxindol (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 34). Aus Isatin und Hydroxylamin in alkoholisch-wäßriger Lösung (GABRIEL, *B.* 16, 518; BAEY., COMSTOCK, *B.* 16, 1706) oder in essigsaurer Lösung (MARCHELEWSKI, *B.* 29, 1031). Aus 3-Oximino-oxindol-diazoniumchlorid-(5) (Syst. No. 3449) beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2332). — Goldgelbe Nadeln. F: 202° (Zers.) (BAEY., C.), 202° bei langsamem Erhitzen (M.), 198° (Zers.) (BRUNNER, *M.* 18, 533), 197–202° (Zers.) (KOZAK, *C.* 1909 II, 987). Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (BAEY., KN.), leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwerer in Äther, unlöslich in Benzol (Ko.). Leicht löslich in Mineralsäuren (Ko.). Löslich in Alkalien mit gelber Farbe (GABRIEL, *B.* 16, 519). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser bei 25°: HANTZSCH, BARTH, *B.* 35, 220. Hydrolysenkonstante des Natriumsalzes (aus der Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat berechnet): H., B. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Amino-oxindol (BAEY., KN.). Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid Isatin- β -[oximäthyläther] (BAEY., C.). — $AgC_8H_5O_2N_2$. Orangefarbener, flockiger Niederschlag; geht beim Trocknen in ein ziegelrotes Pulver über (BAEY., KN.).

Isatin- β -[oximäthyläther] $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C=N \cdot O \cdot C_2H_5 \\ CO \\ NH \end{smallmatrix} \rangle$ bezw. $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} C=N \cdot O \cdot C_2H_5 \\ N \end{smallmatrix} \rangle C \cdot OH$. *B.* Aus dem Silbersalz des Isatin- β -oxims und Äthyljodid (BAEYER,

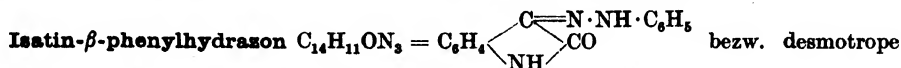
COMSTOCK, *B.* 16, 1707). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Löslich in Alkalilaugen, durch Kohlendioxyd fällbar; unlöslich in kalter, ziemlich leicht löslich in heißer Soda-Lösung. — Gibt bei Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgender Oxydation mit Eisenchlorid Isatin. Das Silbersalz liefert mit Äthyljodid in Äther O-Äthyl-isatin- β -[oximäthyläther] (Syst. No. 3239).



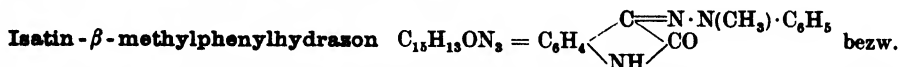
B. Beim Erhitzen von Isatin mit salzsaurem O-Benzylhydroxylamin und Natriumcarbonat in Alkohol im Rohr auf 100° (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, *B.* 35, 4336). Beim Kochen des Silbersalzes des Isatin- β -oxims mit Benzylchlorid in Alkohol (K., M.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 168,5—169°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung einen orangefarbenen, in überschüssigem Ammoniak löslichen Niederschlag.



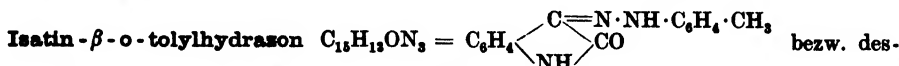
Zur Konstitution vgl. BORSCHKE, MEYER, *B.* 54 [1921], 2846. — B. Aus Isatin und Hydrazinhydrat in siedendem absolutem Alkohol (CURTIUS, THUN, *J. pr.* [2] 44, 188). Bei der Einw. von Hydrazinsulfat und Natriumacetat auf N-Oxy-dioxindol (Syst. No. 3239) (HELLER, *B.* 43, 478). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser) oder Tafeln (aus Alkohol). F: 219° (Zers.) (C., TH.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (C., TH.). Löslich in Säuren, Alkalien und Ammoniak (C., TH.). — Gibt beim Erhitzen auf 255° unter 90 mm Druck Oxindol (S. 282) (C., TH.). Liefert beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd in Benzol das Quecksilbersalz des 3-Diazo-oxindols (S. 445) (C., LANG, *J. pr.* [2] 44, 551). Wird beim Kochen mit Mineralsäuren in Isatin und Hydrazin gespalten (C., TH.).



Formen. B. Aus den beiden stereoisomeren 2-Nitro-phenylglyoxylsäure-phenylhydrazonen (Bd. XV, S. 350) beim Kochen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Gegenwart von Alkohol (KRAUSE, *B.* 23, 3619). Bei kurzem Kochen von Isatin mit Phenylhydrazinhydrochlorid in Wasser (E. FISCHER, *B.* 17, 577; vgl. SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 28, 543). Bei der Einw. von Phenylhydrazin in heißem Alkohol auf Dioxindol (Syst. No. 3239) (HELLER, *B.* 37, 948) und auf Isatyd (Syst. No. 3637)¹⁾ in heißer Essigsäure (H., *B.* 37, 945). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210° (K.), 210—211° (Fl.; REISSERT, *B.* 30, 1038). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird beim Erhitzen farblos (K.). — Wird durch Hydroxylaminhydrochlorid in siedendem verdünntem Alkohol nicht verändert (FULDA, *M.* 23, 916). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid N-Acetyl-isatin- β -phenylhydrazon (S. 448) (SCH., M., *B.* 28, 543; vgl. AUWERS, *A.* 381 [1911], 306).



desmotrope Form. B. Durch Umsetzung von Isatin mit α -Methyl-phenylhydrazin und etwas Essigsäure in siedendem Alkohol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 28, 2526). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°.



motrope Formen. B. Aus Isatin und o-Tolylhydrazin (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 28, 544). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 240—241° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

¹⁾ Vgl. dazu die S. 436 zitierte Literatur zur Konstitution des Isatyls.

Isatin- β -p-tolyldiazon $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{CO} \\ \text{NH} \end{array}$ bzw. des-
motrope Formen. *B.* Aus Isatin und p-Tolyldiazon (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 28, 544). — Gelbe Nadeln. F: 233°.

Isatin- β -[β -naphthyl]diazon $C_{18}H_{15}ON_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_{10}H_7 \\ \text{CO} \\ \text{NH} \end{array}$ bzw. des-
motrope Formen. *B.* Aus Isatin, salzsaurem β -Naphthylhydrazin und Natriumacetat in siedendem Alkohol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* 28, 2527). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 234°.

Isatin- β -benzoyldiazon $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \\ \text{NH} \end{array}$ bzw. des-
motrope Formen. *B.* Aus Isatin und Benzhydrazid in siedendem Alkohol (STRAUVE, *J. pr.* [2] 50, 307). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 279°. Unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Chloroform, leicht löslich in siedendem Alkohol.

Isatin- β -semicarbazon $C_8H_5O_2N_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{NH} \end{array}$ bzw. desmotrope
Formen. *B.* Aus Isatin, Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Alkohol oder Eisessig (MARCHLEWSKI, *B.* 29, 1032). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 260° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Chloroform. Löslich in Alkalilauge. Löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Isatin- β -[2-phenyl-semicarbazon] $C_{15}H_{13}O_2N_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \\ \text{NH} \end{array}$ 1)
bzw. desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und 2-Phenyl-semicarbazid bei Gegenwart von etwas Salzsäure in verd. Alkohol (ROLLA, *G.* 38 I, 340). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 212°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

Isatin- β -cyanphenylhydrazon $C_{15}H_{10}ON_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \cdot \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{CN} \\ \text{CO} \\ \text{NH} \end{array}$ bzw.
desmotrope Form. *B.* Aus Isatin und α -Cyan-phenylhydrazin bei Gegenwart von etwas Salzsäure in Alkohol (ROLLA, *G.* 37 I, 627). — Gelb. F: 191°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol.

Isatin-bis-phenylhydrazon, Isatin-phenylosazon, Isatinosazon $C_{20}H_{17}N_5 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Isatin- α -phenylhydrazon (2-Benzolazo-indoxyl; Syst. No. 3448) und überschüssigem Phenylhydrazin bei 125–130° (HELLER, *B.* 42, 479). — Rotbraune, bronzeglänzende Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 183° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform, schwerer in Äther und Ligroin. Schwer löslich in konz. Salzsäure.

3-Diazo-oxindol $C_8H_5ON_3 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C}(N_3) \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. THIELE, *B.* 44 [1911], 2522; ANGELI, *R. A. L.* [5] 20 I [1911], 626 Anm.; STAUDINGER, GOLDSTEIN, *B.* 49 [1916], 1924; ST., *Helv.* 5 [1922], 87. — *B.* Das Quecksilbersalz entsteht beim Kochen von Isatin- β -hydrazon (S. 444) mit Quecksilberoxyd in Benzol; man zerlegt das in Wasser suspendierte Salz mit Schwefelwasserstoff (CURTIUS, LANG, *J. pr.* [2] 44, 551, 552). — Dunkelrote Prismen (aus Benzol oder Eisessig). F: 161° (Zers.); verpufft bei raschem Erhitzen; leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, schwerer in Äther und kaltem absolutem Alkohol, unlöslich in Wasser (C., L.). Wird durch Mineralsäuren zersetzt (C., L.). — $Hg(C_8H_5ON_3)_2$: Dunkelbraunrote, mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Verpufft beim Erhitzen; schwer löslich in heißem Alkohol (C., L.).

1) Ist im Original offenbar irrtümlich als $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{N}(C_6H_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ formuliert.

N-Methyl-isatin $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Bei der Einw. von Methyljodid auf das in Äther suspendierte Silbersalz der Isatinsäure (HELLER, B. 40, 1299). Beim Erhitzen von Isatinnatrium mit Methyljodid im Rohr auf 100° (HELLER, B. 40, 1295). Aus 1-Methyl-3,3-dichlor-oxindol oder 1-Methyl-3,3-dibrom-oxindol beim Kochen mit Wasser (COLMAN, A. 248, 116, 117; HARTLEY, DOBBIE, Soc. 75, 645) oder mit alkoh. Natronlauge (E. FISCHER, HESS, B. 17, 564, 565). — Rote Nadeln (aus Wasser). F: 134° (F., HESS; HELLER), 132–133° (HA., D.). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im Ultraviolett: HA., D., Soc. 75, 648, 658; KORCZYŃSKI, MARCHELEWSKI, Anz. Krakau. Akad. 1902, 248, 259; B. 35, 4337. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe (F., HESS). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zinkstaub und verd. Salzsäure N-Methyl-dioxindol (C., A. 248, 121). Liefert beim Auflösen in verd. Natronlauge und nachfolgenden Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure in der Kälte 2-Methylnitrosamino-phenylglyoxylsäure (SCHAD, B. 26, 218). — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure die Indophenin-Reaktion (F., HESS).

N-Methyl-isatin- α -[4-dimethylamino-anil] $C_{17}H_{17}ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix} \text{C:N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$. B. Aus Isatin- α -[4-dimethylamino-anil] durch Einw. von Methyljodid und Natriumäthylat in siedendem Alkohol (PUMMERER, GOETTLER, B. 42, 4278). — Schwarze Tafeln und Spieße (aus wäßr. Aceton). F: 125–126°. Sehr leicht löslich in kaltem Benzol und heißem Alkohol, ziemlich schwer in Petroläther. — Liefert bei Einw. von kalter 10%iger Salzsäure N-Methyl-isatin.

N-Methyl-isatin- β -oxim $C_8H_7O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Aus N-Methyl-isatin und Hydroxylaminsulfat in heißem Wasser (COLMAN, A. 248, 118). Durch Einw. von salpetriger Säure auf N-Methyl-oxindol (C., A. 248, 121). — Nadeln (aus Wasser). F: 180–183°.

N-Methyl-isatin- β -phenylhydrazon $C_{15}H_{13}ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$ bezw. desmotrope Formen. B. Durch Einw. von Phenylhydrazinhydrochlorid und Natriumacetat auf N-Methyl-3,3-dibrom-oxindol in Alkohol (COLMAN, A. 248, 117) oder auf N-Methyl-isatin in Wasser (C.). — Gelbé Nadeln (aus Alkohol). F: 145–146°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Benzol.

N-Äthyl-isatin $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(C_2H_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Durch Oxydation von N-Äthyl-oxindol mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (MICHAELIS, B. 30, 2815). Aus 1-Äthyl-3,3-dichlor-oxindol oder 1-Äthyl-3,3-dibrom-oxindol beim Kochen mit Wasser (M., B. 30, 2813; vgl. E. FISCHER, HESS, B. 17, 566, 567). Aus dem Natriumsalz des Isatins und Äthyljodid im Rohr bei 100° (HELLER, B. 40, 1295). Aus N-Äthyl-isatin- α -[oximäthyläther] durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung (BAYER, B. 16, 2193). — Rote Tafeln (aus Äther) oder Nadeln (aus Wasser). F: 95° (B.; F., HESS; M.). Verflüchtigt sich beim Erhitzen anscheinend unzersetzt unter Entwicklung grünlichgelber Dämpfe (B.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwerer in Äther (B.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure N-Äthyl-dioxindol (M., B. 30, 2814). Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe unter Bildung von Salzen der N-Äthyl-isatinsäure (B., B. 16, 2194). Liefert mit Indoxyl in salzsaurer Lösung [Indol-(2)-[1-äthyl-indol-(3)]-indigo $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C:C} \begin{smallmatrix} \text{C}_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3599) (B., B. 16, 2200). — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure ein in Äther mit blauer Farbe lösliches Indophenin (B., B. 16, 2195).

1-Äthyl-3,3-bis-äthylamino-oxindol (?) $C_{14}H_{21}ON_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{NH} \cdot C_2H_5)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(C_2H_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$ (?). B. Aus Isatin und überschüssigem Äthylamin in alkoh. Lösung (HASLINGER, B. 40, 3599). — Krystalle (aus Essigester). Zersetzt sich in Lösung rasch unter Abspaltung von Äthylamin. Wird aus der farblosen Lösung in konz. Schwefelsäure durch Wasser unverändert ausgeschieden.

N-Äthyl-isatin- α -[oximäthyläther] $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(C_2H_5) \end{smallmatrix} \text{C:N} \cdot \text{O} \cdot C_2H_5$. B. Aus Isatin- α -oxim durch zweimalige Umsetzung mit je 1 Mol Äthyljodid und Natriumäthylat in Alkohol (BAYER, B. 16, 2193). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 99°; sublimiert bei höherer Temperatur. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und nachfolgenden Oxydation mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung N-Äthyl-isatin. Gibt bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung N,N'-Diäthyl-indigo (Syst. No. 3599).

N-Äthyl-isatin- β -oxim $C_{10}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Durch Umsetzung von N-Äthyl-isatin mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in verd. Alkohol (BAEYER, *B.* 16, 2196; HANTZSCH, BARTH, *B.* 35, 221). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 160—162° (BAEY.). Zur elektrolytischen Dissoziationskonstante vgl. H., B. — Einfluß des Natriumsalzes auf die Geschwindigkeit der Verseifung von Methylacetat: H., B.

N-Propyl-isatin $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Beim Kochen von 1-Propyl-3.3-dichlor-oxindol oder 1-Propyl-3.3-dibrom-oxindol mit Wasser (MICHAELIS, *B.* 30, 2816). — Hellrote Nadeln (aus Wasser), blutrote Tafeln (aus Benzol). F: 72°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure N-Propyl-dioxindol (Syst. No. 3239).

N-Propyl-isatin- β -oxim $C_{11}H_{11}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Aus N-Propyl-isatin, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in heißem Wasser (MICHAELIS, *B.* 30, 2817). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 88°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

N-Phenyl-isatin $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Beim Behandeln von N-Phenyl-indol- α -carbonsäure mit Natriumhypochlorit-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Natronlauge (PRÜLF, *A.* 239, 222). — Rote Tafeln (aus Äther). F: 134°. Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

N-Benzyl-isatin $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Beim Behandeln von N-Benzyl-indol- α -carbonsäure mit Natriumhypochlorit-Lösung in der Kälte und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit alkoh. Natronlauge (ANTRICK, *A.* 227, 364). — Rote Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 131°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

N-Diäthylaminomethyl-isatin $C_{13}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N}[\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Aus Isatin, Diäthylamin und 40%iger Formaldehyd-Lösung in siedendem Alkohol (EINHORN, GÖTTLER, *B.* 42, 4851). — Rote Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 77—78°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — Wird durch siedendes Wasser in Isatin, Formaldehyd und Diäthylamin gespalten. Gibt beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin und Essigsäure Indophenazin (Syst. No. 3814).

N-Äthylanilinomethyl-isatin $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N}[\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Aus Isatin, Äthylanilin und 40%iger Formaldehyd-Lösung in siedendem Alkohol (EINHORN, GÖTTLER, *B.* 42, 4852). — Tiefrote Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: 98°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin, schwer in Wasser.

N-Acetyl-isatin $C_{10}H_7O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Beim Kochen von Isatin mit 2 Tln. Acetanhydrid (SUIDA, *B.* 11, 585; CAMPS, *Ar.* 237, 687). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 141° (S.; C.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (S.). — Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im Ultraviolett: KORCZYŃSKI, MARCHELEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* 1902, 248, 260; *B.* 35, 4337. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig N-Acetyl-anthranilsäure (v. MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 31). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in der Kälte N,N'-Diacetyl-isatyld $\left(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO} \text{ OC} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} C_6H_4 \right)$ (HELLER, *B.* 37, 945).

Liefert beim Kochen mit Wasser oder mit Salzsäure Isatin (S.). Gibt beim Auflösen in kalter verdünnter Natronlauge und sofortigen Ansäuern mit verd. Schwefelsäure N-Acetyl-isatinsäure; beim Kochen mit verd. Natronlauge erhält man 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4) und geringe Mengen Isatinsäure (C.; vgl. S.). Gibt beim Kochen mit o-Phenylendiaminhydrochlorid in Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol 3-Oxo-2-[2-acetamino-phenyl]-3.4-di-

¹⁾ Vgl. dazu die S. 436 zitierte Literatur zur Konstitution des Isatyds.

hydro-chinoxalin (Syst. No. 3774) (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **29**, 197; vgl. MA., Sosnowski, *B.* **34**, 1108; BURACZEWSKI, MA., *B.* **34**, 4008) Liefert beim Erwärmen mit Phenylhydrazin blaßgelbe, bei 115° schmelzende Nadeln (PANAOTOVIĆ, *J. pr.* [2] **33**, 74). Bei der Umsetzung mit Pyrrol bei Gegenwart von Schwefelsäure in essigsaurer Lösung entsteht Pyrrolblau B (S. 438) (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2502).

N-Acetyl-isatin-dioxim $C_{10}H_9O_3N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(:N \cdot OH) \\ \diagdown N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > C:N \cdot OH$. *B.* Aus N-Acetyl-isatin und 2 Mol Hydroxylamin in Alkohol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **29**, 203; KOZAK, *C.* **1909** II, 987). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 240° (Zers.) (SCH., M.), 239° (Zers.) (K.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig sowie in Benzol und Äther (SCH., M.). — Gibt bei der Einw. von 15%iger Kalilauge Isatin- β -oxim (K.).

N-Acetyl-isatin- β -phenylhydrazon $C_{16}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ \diagdown N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > CO^1)$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Kochen von Isatin- β -phenylhydrazon mit Acetanhydrid (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **28**, 543). — Goldgelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 131° (bei raschem Erhitzen). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-Acetyl-isatin- β -methylphenylhydrazon $C_{17}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(:N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5) \\ \diagdown N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > CO^1)$. *B.* Beim Kochen von Isatin- β -methylphenylhydrazon mit Acetanhydrid (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **28**, 2527). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

N-Acetyl-isatin- β -o-tolylhydrazon $C_{17}H_{15}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \\ \diagdown N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} > CO^1)$. *B.* Beim Kochen von Isatin- β -o-tolylhydrazon mit Acetanhydrid (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, *B.* **28**, 544). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-Propionyl-isatin $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N(CO \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Aus Isatin und siedendem Propionsäureanhydrid (H. MEYER, *M.* **26**, 1323). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141° (M.). — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 2-Oxy-3-methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (M.; ORNSTEIN, *B.* **40**, 1091).

N-Butyryl-isatin $C_{12}H_{11}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N(CO \cdot CH_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Aus Isatin und Buttersäureanhydrid (MULERT, *B.* **39**, 1907). — Gelbe Nadeln. F: 136°; schwer löslich in Alkohol (H. MEYER, *M.* **28**, 38). — Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge 2-Oxy-3-äthyl-chinolin-carbonsäure-(4) (MEY.; MU.).

N-Benzoyl-isatin $C_{15}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown N(CO \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > CO$. *B.* Aus N-Benzoyl-isatinsäure beim Schmelzen oder beim Erhitzen mit Acetanhydrid (SCHOTTEN, *B.* **24**, 774). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Isatin bei 170° (HELLER, *B.* **38**, 2764), auf Isatin in Gegenwart von Pyridin bei -5° (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2502 Anm. 2) oder auf in Benzol suspendiertes Isatinnatrium (H., *B.* **40**, 1295). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig), hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin); F: 206° (SCH.; L., K.). Krystalle mit $1C_5H_8O$ (aus Aceton); F: 211° (H., *B.* **40**, 1295). Schwer löslich in kaltem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Äther (SCH.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig N,N'-Dibenzoyl-isatyd (Syst. No. 3637)¹⁾ (H., *B.* **37**, 945). Gibt bei der Einw. von Alkalien Salze der N-Benzoyl-isatinsäure (SCH.; H., *B.* **40**, 1295). Liefert beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure Dibenzoylindophenin (s. u.) (L., K., *B.* **40**, 2503; vgl. SCH.). Gibt mit Piperidin in Alkohol N-Benzoyl-isatinsäure-piperidid (Bd. XX, S. 77) (L., K., *B.* **40**, 2510). Liefert mit Pyrrol in Eisessig und verd. Schwefelsäure Dibenzoylpyrrolblau A und B (s. u.) (L., K., *B.* **40**, 2502).

Dibenzoylindophenin $C_{28}H_{23}O_4N_2S_2$. *B.* Aus N-Benzoyl-isatin beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2503). — Blaues Pulver. Unlöslich.

Dibenzoylpyrrolblau A $C_{38}H_{35}O_5N_4$ oder $C_{38}H_{35}O_5N_4$. *B.* Aus N-Benzoyl-isatin und Pyrrol bei Gegenwart von Schwefelsäure in essigsaurer Lösung, neben Dibenzoylpyrrol-

¹⁾ Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [i. I. 1910] erschienene Arbeit von AUWERS, *A.* **381**, 306.

²⁾ Vgl. dazu die S. 436 zitierte Literatur zur Konstitution des Isatyds.

blau B (s. u.) (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2502). — Blaues Pulver (aus Pyridin durch verd. Alkohol gefällt). In Pyridin leichter löslich als Dibenzoylpyrrolblau B.

Dibenzoylpyrrolblau B $C_{22}H_{16}O_4N_2$ oder $C_{22}H_{16}O_4N_2$. *B.* s. S. 448 bei Dibenzoylpyrrolblau A. — Blaues, metallglänzendes Pulver (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2502). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Aufbewahren der Lösung erhält man die Disulfonsäure des Pyrrolblaus B (S. 438).

Isatin-N-carbonsäureanilid $C_{15}H_{10}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Beim Erhitzen von Isatin mit Phenylisocyanat und etwas Benzol im Rohr auf 130° (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 283). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 180—185° (Zers.); leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). — Zerfällt beim Schmelzen in Isatin und Phenylisocyanat (G.). Liefert bei der Einw. von Alkalien N-Anilinoformyl-isatinsäure bzw. 3-Phenyl-4-oxy-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 649) (G.; vgl. REISSERT, SCHAAT, *B.* 59 [1926], 2496). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak N-Anilinoformyl-isatinsäureimid bzw. 3-Phenyl-4-amino-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4) (Bd. XIV, S. 649); reagiert analog mit Äthylamin, Hydroxylamin und Phenylhydrazin (G.; REISSERT, *Priv.-Mitt.*). — Gibt die Indophenin-Reaktion (G.).

Isatin-N-essigsäure $C_{10}H_7O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Beim Behandeln einer alkal. Lösung von Indigo-N-N'-diessigsäure (Syst. No. 3599) mit Luft (BASF, D. R. P. 168292; *C.* 1906 I, 1121; *Frdl.* 8, 410). — Gelbe Nadeln. *F.*: 198—199°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in Äther und Wasser. — Beim Eindampfen der alkal. Lösungen entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure (Bd. XIV, S. 348). Gibt mit Phenylhydrazin ein bei 242° schmelzendes Phenylhydrazon.

N-Oxy-isatin $C_8H_5O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{CO}^1$. *B.* Aus N-Oxy-isatin- β -oxim (s. u.) durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in sehr verd. Ammoniak und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid und Salzsäure (REISSERT, *B.* 41, 3929). Durch Oxydation von N-Oxy-dioxindol (Syst. No. 3239) mit Kaliumpermanganat und Essigsäure in wäßr. Aceton (HELLER, *B.* 42, 476).

N-Methoxy-isatin $C_9H_7O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Durch Oxydation von 1-Methoxy-indol-carbonsäure-(2) mit Chromsäure in Eisessig (REISSERT, *B.* 29, 658). — Hellrote Nadeln (aus Wasser). *F.*: 110°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in siedendem Wasser. Löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe.

N-Acetoxy-isatin $C_{10}H_7O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Neben Isatin bei der Einw. von Acetanhydrid auf das in Wasser gelöste salzsaure Salz der Verbindung $C_{12}H_{10}O_5N_2$ (Bd. X, S. 211) (HELLER, *B.* 39, 2345). — Orangerote Platten (aus Benzol). *F.*: 151—152°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin und Wasser. — Geht bei der Einw. von Alkalien in Anthroxansäure (Syst. No. 4308) über. — Gibt die Indophenin-Reaktion.

N-Propionyloxy-isatin $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HELLER, SOURLIS, *B.* 41, 378). — Rotgelbe Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 105—106°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und warmem Benzol.

N-Oxy-isatin- β -oxim $C_8H_5O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Natriumnitrit auf N-Oxy-oxindol (S. 284) in siedendem Wasser; man erhält das freie N-Oxy-isatin- β -oxim durch Auflösen des Natriumsalzes in Natronlauge und Ansäuern mit überschüssiger Salzsäure (REISSERT, *B.* 41, 3928). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 223° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Äther, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther. —

¹⁾ N-Oxy-isatin ist von REISSERT und HELLER nicht in einheitlichem Zustand isoliert worden. Reines N-Oxy-isatin wird nach dem Literatur-Schlustermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von ALESSANDRI (*G.* 57 [1927], 218) und von ARNDT, EISTERT, PARTALE (*B.* 60 [1927], 1367) beschrieben.

Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in verd. Ammoniak und nachfolgenden Oxydation mit Eisenchlorid und Salzsäure N-Oxy-isatin und Anthroxansäure (Syst. No. 4308). Anthroxansäure entsteht auch beim Kochen mit Salzsäure. — Mononatriumsalz. Feuerrote Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser; leicht löslich in Natronlauge, anscheinend unter Bildung eines Dinatriumsalzes.

N-Methoxy-isatin- β -oxim $C_8H_8O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(N \cdot OH) \\ N(O \cdot CH_3) \end{smallmatrix} CO$. B. Aus N-Methoxy-oxindol (S. 284) durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung (REISSERT, B. 41, 3929). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser): F: ca. 172°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, ziemlich leicht in Chloroform und heißem Wasser, schwerer in Äther, schwer in Benzol und Petroläther.

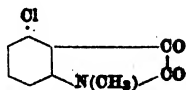
N-Oxy-isatin- β -phenylhydrazon $C_{14}H_{11}O_3N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ N(OH) \end{smallmatrix} CO$. B. Aus N-Oxy-isatin und Phenylhydrazinacetat in Wasser (REISSERT, B. 41, 3930; HELLER, B. 42, 476). Aus N-Acetoxy-isatin und Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (HELLER, B. 39, 2346; vgl. dagegen H., B. 42, 476 Anm. 1). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 218—219° bei langsamem Erhitzen, 221° bei raschem Erhitzen (R.). F: 220° (H., B. 39, 2346). Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig, leicht in Aceton und heißem Chloroform (R.).

N-Methoxy-isatin- β -phenylhydrazon $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ N(O \cdot CH_3) \end{smallmatrix} CO$. B. Aus N-Methoxy-isatin und salzsäurem oder essigsäurem Phenylhydrazin in siedendem Wasser (REISSERT, B. 29, 659). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 128—129°.

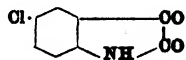
N-Oxy-isatin-bis-phenylhydrazon $C_{20}H_{17}ON_5 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ N(OH) \end{smallmatrix} C \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus N-Acetoxy-isatin und überschüssigem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (HELLER, B. 39, 2346). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). F: 169°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

Substitutionsprodukte des Isatins.

1-Methyl-4-chlor-isatin $C_8H_7O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Umsetzung des aus 3-Chlor-anilin, Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure erhaltenen Gemisches von 5- und 7-Chlor-chinolin mit Methyljodid, Überführung des im wesentlichen aus 5-Chlor-chinolin-jodmethylat (Bd. XX, S. 361) bestehenden Produkts (vgl. LA COSTE, BODEWIG, B. 17, 927) in das entsprechende Chlormethylat und Oxydation desselben mit Kaliumpermanganat in kaltem Wasser (LA C., B., B. 18, 429, 431; vgl. LA C., B. 18, 2941). — Rote Nadeln (aus Wasser). F: 191°; sublimierbar; sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser; die Lösungen sind rotgelb; löslich in Alkalilauge mit hellgelber Farbe (LA C., B., B. 18, 431). — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure ein in Äther mit unbeständiger, kornblumenblauer Farbe lösliches Indophenin (LA C., B., B. 18, 431).



5-Chlor-isatin $C_8H_5O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. B. Durch Oxydation von 6-Chlor-2-oxy-chinolin mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung und Ansäuern der Flüssigkeit (EINHORN, LAUCH, A. 243, 346, 356). Durch Einw. von Chlor auf Isatin in wäßr. Suspension (LAURENT, A. ch. [3] 3, 378; HOFMANN, A. 53, 12 Anm.; DORSCH, J. pr. [2] 33, 49; LIEBERMANN, KRAUSS, B. 40, 2500) oder in Eisessig-Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 206537; C. 1909 I, 1061; Frdl. 9, 595). Bei der Einw. von Chlor auf in heißem Wasser suspendierten Indigo (ERDMANN, J. pr. [1] 19, 337; 24, 5).



Gelbrote Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (ROSE, J. pr. [1] 22, 299; LIEBERMANN, A. 243, 356). F: 247—248° (EINHORN, LAUCH, A. 243, 356), 246° (LIEBERMANN, KRAUSS, B. 40, 2501). 100 g der bei 0° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,09 g, 100 g der bei 14° gesättigten Lösung in ca. 87%igem Alkohol enthalten 0,455 g (ERDMANN, J. pr. [1] 19, 338). Absorptionsspektrum in Alkohol: KORCZYŃSKI, MARCHELEWSKI, Anz. Krakow. Akad. 1902, 248, 259; vgl. KO., MA., B. 35, 4337. — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium Dichlorisatyd (Syst. No. 3637)¹⁾ (ERDMANN, J. pr. [1] 22, 261; 24, 6). Liefert

¹⁾ Vgl. dazu die S. 436 zitierte Literatur zur Konstitution des Isatys.

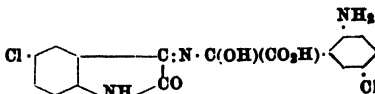
bei der Behandlung mit Chlor in alkoh. Lösung (Ea., *J. pr.* [1] 22, 272, 279; *A.* 48, 349) oder mit Kaliumchlorat und Salzsäure (HOFMANN, *A.* 52, 65) Chloranil. Gibt beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Benzol 5-Chlor-isatinchlorid (S. 302) (KALLE & Co., D. R. P. 206537). Löst sich in Kalilauge unter Bildung von 5-chlor-isatinsaurem Kalium (Ea., *J. pr.* [1] 19, 339; 24, 5). Gibt bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd und etwas Wasser 4-Chlor-anilin (Ho., *A.* 53, 13). Beim Einleiten von Ammoniak in eine siedende alkoholische Lösung erhält man 5-Chlor-imesatin (s. u.); beim Kochen mit wäbrig-alkoholischem Ammoniak entsteht Dichlorimasatin (s. u.) (LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 494, 495; vgl. REISSERT, HOPFMANN, *B.* 57 [1924], 975). Liefert mit Pyrrol bei Gegenwart von Schwefelsäure in essigsaurer Lösung Dichlorpyrrolblau B (s. u.) (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2500). — $\text{AgC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NCl} + \text{NH}_3$. Krystallinisch (LAU., *J. pr.* [1] 35, 111).

Dichlorpyrrolblau B $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{O}_2\text{N}_2$. *B.* Aus 5-Chlor-isatin und Pyrrol in Gegenwart von Schwefelsäure in essigsaurer Lösung (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2500). — Blaues, metallglänzendes Pulver. Unlöslich.

5-Chlor-dioxindol-sulfonsäure-(3) $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{NClS} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C(OH)(SO}_3\text{H)} \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von 5-chlor-isatinsaurem Kalium (LAURENT, *J. pr.* [1] 28, 342). — $\text{KC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NClS}$. Strohgelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Silbernitrat-Lösung einen gelben, mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung einen carminroten Niederschlag.

5-Chlor-isatin-imid-(3), 5-Chlor-imesatin $\text{C}_8\text{H}_4\text{ON}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C(NH)} \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. REISSERT, HOPFMANN, *B.* 57 [1924], 973. — *B.* Beim Leiten von Ammoniak durch eine siedende Lösung von 5-Chlor-isatin in absol. Alkohol (LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 494). — Gelbe Tafeln. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther; löslich in Kalilauge mit roter Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung von 5-chlor-isatinsaurem Kalium in Gelb übergeht (L.).

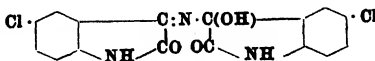
5-Chlor-isatin-[5-chlor- α -oxy-2-amino- α -carboxy-benzylimid]-(3), Dichlorisamsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. REISSERT, HOPFMANN, *B.* 57 [1924], 973. — *B.* Beim Behandeln des Amids (s. u.) mit verd. Kalilauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure (LAURENT, *J. pr.* [1] 35, 118, 119). — Rote Krystalle. Löslich in Alkohol und Äther; löslich in konz. Säuren mit violetter Farbe (L.).



Amid, Dichlorisamid $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C=N} \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C(OH)(CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{NH}_2$

bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. REISSERT, HOPFMANN, *B.* 57 [1924], 975. — *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von 5-chlor-isatinsaurem Ammonium oder dichlorisamsaurem Ammonium (LAURENT, *J. pr.* [1] 35, 118, 119). — Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser; löslich in Alkohol (L.).

Dichlorimasatin $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. REISSERT, HOPFMANN, *B.* 57 [1924], 975. — *B.* Beim Kochen von 5-Chlor-isatin mit wäbrig-alkoholischem Ammoniak (LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 495). — Rötliches Pulver (L.).



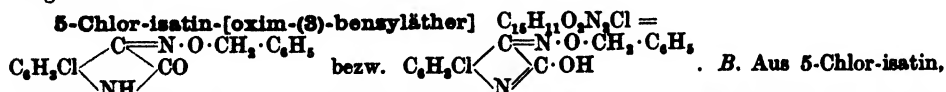
5-Chlor-3,3-dipiperidino-oxindol $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{ON}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C(NC}_5\text{H}_9\text{)}_2 \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 5-Chlor-isatin und Piperidin in siedendem Alkohol (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2510). — Blättchen. Wird beim Erhitzen blau. Schwer löslich in Alkohol. — Gibt mit Acetanhydrid in siedendem Toluol Dichlorisatinblau (s. u.).

Dichlorisatinblau $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}_2$. *B.* s. o. — Blaues, metallglänzendes Pulver (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2515). — Wird durch heiße rauchende Schwefelsäure unter Sulfurierung mit roter Farbe gelöst.

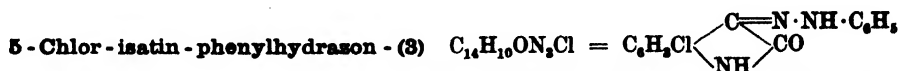
5-Chlor-isatin-oxim-(3) $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C(N} \cdot \text{OH)} \\ \diagdown \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ bezw.

$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C(N} \cdot \text{OH)} \\ \diagdown \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OH}$. *B.* Aus 5-Chlor-isatin, Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumcarbonat in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (SCHONCK, MARCHLEWSKI, *B.*

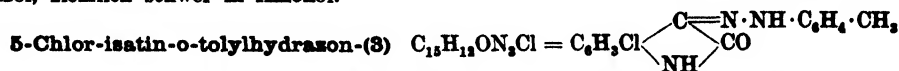
28, 545). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 252°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Alkalilaugen.



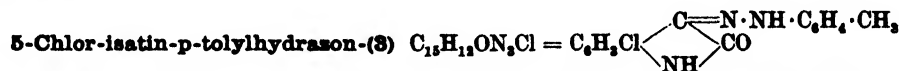
O-Benzyl-hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in Alkohol bei 100° (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, B. **35**, 4337). — Gelbe Nadeln. F: 224,5°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther.



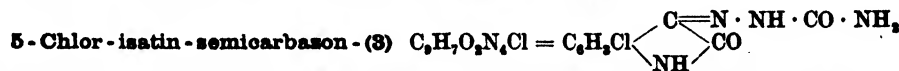
bzw. desmotrope Formen. B. Aus 5-Chlor-isatin und Phenylhydrazin in siedender wäßrig-alkoholischer Essigsäure (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, B. **28**, 544). — Krystalle (aus Alkohol). F: 271—272° bei raschem Erhitzen. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.



bzw. desmotrope Formen. B. Aus 5-Chlor-isatin, o-Tolyldhydrazin-hydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, B. **28**, 545). — Orangegelbe Nadeln. F: 273—274°.

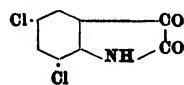


bzw. desmotrope Formen. B. Analog der vorangehenden Verbindung (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, B. **28**, 545). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 253°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser.

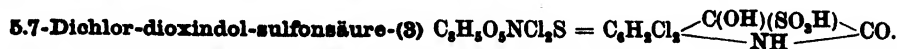


bzw. desmotrope Formen. B. Aus 5-Chlor-isatin, Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig (MARCHLEWSKI, B. **29**, 1033). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 230° braun. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol und Äther, sehr schwer in siedendem Benzol und Chloroform. Sehr leicht löslich in Alkalilaugen. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe.

5,7-Dichlor-isatin $C_8H_4O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. VILLIGER, B. **42**, 3534. — B. Neben 5-Chlor-isatin bei der Einw. von Chlor auf in Wasser suspendierten Indigo (ERDMANN, J. pr. [1] **19**, 346; **24**, 7; LAURENT, A. ch. [3] **3**, 380). Bei der Einw. von Chlor auf in siedendem Wasser suspendiertes Isatin (DORSCH, J. pr. [2] **33**, 49). — Orangegelbe Prismen und Blättchen (aus Alkohol). F: 223—224° (DANAILA, C. r. **149**, 1385 Anm. 1), 221—222° (KALB, B. **42**, 3663). 100 g Alkohol von ca. 87% lösen bei 14° 3,4 g (E., J. pr. [1] **19**, 347). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig



Dichlorisatonsäureanhydrid $C_8H_4Cl_2 \begin{array}{c} \diagup \\ CO \cdot O \\ \diagdown \\ NH \cdot CO \end{array}$ (Syst. No. 4298) (D., J. pr. [2] **33**, 51). Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium Tetrachlorisatyd (Syst. No. 3637)¹⁾ (E., J. pr. [1] **22**, 262; **24**, 9). Löst sich in kalter Kalilauge mit tieferer Farbe, die beim Erhitzen unter Bildung von 3,5-dichlor-isatinsäurem Kalium in Gelb übergeht (E., J. pr. [1] **19**, 348; **24**, 9). Liefert bei der Kalischmelze 2,4-Dichlor-anilin (DANAILA, C. r. **149**, 1385; vgl. HOFMANN, A. **53**, 34).



B. Beim Kochen von 5,7-Dichlor-isatin mit Kaliumdisulfid-Lösung (LAURENT, J. pr. [1] **28**, 343). — $KC_8H_3O_5NCl_2S$. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser.

¹⁾ Vgl. dazu die S. 436 sitierte Literatur zur Konstitution des Isatyds.

$$\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NHCO}) \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})_2\text{NH}_2$$

Amid, Tetrachlorisamid $C_6H_5O_3N_4Cl_4 =$
 $C_6H_5Cl_2 \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ C=N \cdot C(OH)(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_5Cl_2 \cdot NH_2 \\ \diagdown \\ NH \\ CO \end{array}$ bzw. desmotrope Form. Zur Konstitu-

BrC1CCCCC1C(=O)NC(=O)C1CCCCC1

Dibromindophenin $C_{10}H_8O_2N_2Br_2S_2$. *B.* Beim Schütteln von 5-Brom-isatin mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure (BAEYER, *B.* 12, 1312; 16, 1478). — Gleich dem Indophenin (S. 438).

Dibrompyrrolblau A $C_{10}H_{14}O_2N_4Br_2$. *B.* Aus 5-Brom-isatin und Pyrrol bei Gegenwart von Schwefelsäure in essigsaurer Lösung (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2501). — Blaues Pulver.

O-Alkyl-5-brom-isatine $C_8H_5Br \begin{smallmatrix} CO \\ \diagdown \diagup \\ N \equiv C \end{smallmatrix} \cdot O \cdot R$ s. Syst. No. 3239.

5-Brom-dioxindol-sulfonsäure-(3) $C_8H_5O_3NBrS = C_8H_5Br \begin{matrix} \diagup C(OH)(SO_3H) \\ \diagdown NH \end{matrix} CO$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Äthylaminsalz entsteht aus 5-Brom-isatin und Äthylamin durch Behandlung mit Schwefeldioxyd in Gegenwart von Wasser (HASLINGER, *B.* **41**, 1447, 1448). — Äthylaminsalz $C_8H_5N + C_8H_5O_3NBrS$. Farblose Krystalle. Zersetzt sich bei 130–140°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Gibt bei Behandlung mit Säure 5-Brom-isatin.

5-Brom-isatin-imid-(3), 5-Brom-imesatin $C_8H_5ON_2Br = C_8H_5Br \begin{smallmatrix} C:(NH) \\ NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-isatin mit alkoh. Ammoniak (GERICKE, *J. pr.* [1] 95, 265). — Gelblichbraune, mikrooskopische Krystalle. Schwer löslich in Alkohol und Äther mit gelber Farbe. Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge 5-brom-isatinsaures Kalium.

5-Brom-isatin-äthylimid-(3) $C_{10}H_8ON_2Br = C_6H_5Br \begin{smallmatrix} C(:N \cdot C_2H_5) \\ NH \end{smallmatrix} CO$ bzw. des-
motrope Form. B. Aus 5-Brom-isatin und Äthylamin in Alkohol (HASLINGER, B. 40, 3600). —

¹⁾ Vgl. dazu die S. 436 zitierte Literatur zur Konstitution des Isatyds.

²⁾ Vgl. dazu die S. 438 zitierte Literatur zur Konstitution des Indophenins.

Gelb. Zersetzt sich bei ca. 167° unter Bildung einer violetten Masse (H., B. 40, 3600). — Liefert bei mehrtägigem Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf 50° das Kaliumsalz des 6-Brom-2,4-dioxo-4,2,3,4-tetrahydro-chinazolins (Syst. No. 3591) (H., B. 41, 1452). — $KC_{12}H_9ON_2Br$. Rote Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert (H., B. 40, 3600).

5-Brom-3-äthylamino-oxindol-sulfonsäure-(3) $C_{16}H_{11}O_3N_2BrS =$
 $C_6H_4Br \begin{array}{c} \diagup (NH \cdot C_2H_5) \diagdown \\ \diagup (SO_3H) \diagdown \end{array} CO$ bzw. desmotope Form. B. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine alkoh. Suspension von 5-Brom-isatin-äthylimid-(3) (HASLINGER, B. 41, 1447). — Farblose Krystalle. Unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

5-Brom-isatin-[5-brom- α -oxy-2-amino- α -carboxy-benzylimid]-(3), Dibromisamsäure $C_{18}H_{11}O_5N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotope Form. Zur Konstitution vgl. REISSERT, HOPPMANN, B. 57 [1924], 973. — B. Durch Eindampfen einer durch Umsetzen von 5-brom-isatinsaurem Barium mit Ammoniumcarbonat erhaltenen Lösung von 5-brom-isatinsaurem Ammonium bis zur Sirupkonsistenz, Behandeln des Rückstands mit Kalilauge und Ansäuern der Lösung mit Salzsäure (GERCKE, J. pr. [1] 95, 274). — Rotes Pulver. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; löslich in verd. Säuren mit violetter Farbe (G.). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Säuren 5-Brom-isatin, beim Erhitzen mit verd. Kalilauge 5-brom-isatinsaures Kalium (G.). — $KC_{16}H_9O_5N_2Br_2$. Hellgelbe Krystalle; schwer löslich in Wasser und Alkohol (G.).

Amid, Dibromisamid $C_{16}H_{11}O_4N_2Br_2 =$
 $C_6H_4Br \begin{array}{c} \diagup C(=N \cdot C(OH)(CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_4Br \cdot NH_2) \diagdown \\ \diagup CO \diagdown \end{array} NH$ Zur Konstitution vgl. REISSERT, HOPPMANN, B. 57 [1924], 975. — B. Durch Eindampfen einer durch Umsetzen von 5-brom-isatinsaurem Barium mit Ammoniumcarbonat erhaltenen Lösung von 5-brom-isatinsaurem Ammonium bis zur zähen Teigkonsistenz und Behandeln des Rückstands mit Wasser (GERCKE, J. pr. [1] 95, 269). — Orangegelb. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther; löslich in verd. Säuren mit violetter Farbe (G.).

Dibromisamsäure $C_{18}H_{11}O_5N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotope Formen. Zur Konstitution vgl. REISSERT, HOPPMANN, B. 57 [1924], 975. — B. Beim Kochen von 5-Brom-isatin mit wäbrg-alkoholischem Ammoniak (GERCKE, J. pr. [1] 95, 264). — Bräunlichgelb, krystallinisch. Schwer löslich in heißem Alkohol mit gelber Farbe (G.).

5-Brom-3,3-dipiperidino-oxindol $C_{18}H_{24}ON_2Br = C_6H_4Br \begin{array}{c} \diagup (NC_5H_{10})_2 \diagdown \\ \diagup NH \diagdown \end{array} CO$ bzw. desmotope Form. B. Aus 5-Brom-isatin und Piperidin in siedendem Alkohol (SCHOTTEN, B. 24, 2605; vgl. LIEBERMANN, KRAUSE, B. 40, 2505). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (SCH.). — Liefert bei der Einw. von Acetanhydrid in siedendem Toluol Dibromisatinblau $C_{21}H_{15}O_3N_2Br_2$ (blaues, metallglänzendes Pulver) (L., K., B. 40, 2514; vgl. SCH.).

5-Brom-isatin-oxim-(3) $C_8H_6O_3N_2Br = C_6H_4Br \begin{array}{c} \diagup (N \cdot OH) \diagdown \\ \diagup NH \diagdown \end{array} CO$ bzw.
 $C_6H_4Br \begin{array}{c} \diagup (N \cdot OH) \diagdown \\ \diagup N \diagdown \end{array} C \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. LANGENBROCK, JÜTTEMANN, HELLBRUN, A. 499 [1932], 205. — B. Durch Einw. von Bromwasser auf Isatin- β -oxim in der Kälte (BANYER, KNOP, A. 140, 35). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 240°; schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (B., K.). Löslich in Kalilauge, durch Säuren unverändert fällbar (B., K.).

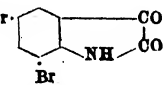
5-Brom-isatin-[oxim-(3)-benzyläther] $C_{17}H_{11}O_3N_2Br =$
 $C_6H_4Br \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagup N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \diagdown \end{array} C \cdot OH$ bzw. $C_6H_4Br \begin{array}{c} \diagup O \diagdown \\ \diagup N \diagdown \end{array} C \cdot OH$. B. Aus 5-Brom-isatin, salzsäurem O-Benzyl-hydroxylamin und Natriumcarbonat in Alkohol (KORCZYŃSKI, MARCILEWSKI, B. 35, 4337). — Gelbe Nadeln. F: 200°.

5-Brom-isatin-phenylhydrason-(3) $C_{14}H_{11}ON_2Br = C_6H_4Br \begin{array}{c} \diagup C(=N \cdot NH \cdot C_6H_5) \diagdown \\ \diagup NH \diagdown \end{array} CO$
 bzw. desmotope Formen. B. Aus 5-Brom-isatin und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol

(SCHUNCK, MARCHELEWSKI, *B.* 28, 545). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 271—272°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther.

1-Acetyl-5-brom-isatin $C_{10}H_6O_2NBr = C_6H_4Br \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ N(CO \cdot CH_3) \\ \diagdown \end{smallmatrix} CO$. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-isatin mit Acetanhydrid (BAYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2096). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). F: 170—172°. — Löslich in kalter verdünnter Kalilauge mit hellgelber Farbe; beim Ansäuern der Lösung erhält man N-Acetyl-5-brom-isatinsäure $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot CO_2H$ (Nadeln; F: 178—180° [Zers.]).

1-Acetyl-5-brom-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{18}H_{12}O_2N_2Br = C_6H_4Br \begin{smallmatrix} \diagup C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ N(CO \cdot CH_3) \\ \diagdown \end{smallmatrix} CO$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, *A.* 381 [1911], 306. — *B.* Aus 5-Brom-isatin-phenylhydrazon-(3) durch Kochen mit Acetanhydrid (SCHUNCK, MARCHELEWSKI, *B.* 28, 546). — Hellgelbe Nadeln. F: 224° (bei raschem Erhitzen); leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol (SCH., M.).

5.7-Dibrom-isatin $C_8H_4O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel, bzw.  desmotrope Form. *B.* Aus 5-Brom-isatin und Brom in Eisessig auf dem Wasserbad (BAYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2098; vgl. HOFFMANN, *A.* 58, 47). Bei der Einw. von Brom auf mit Wasser angefeuchteten Indigo (ERDMANN, *J. pr.* [1] 19, 360). Durch Oxydation von 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo mit Salpetersäure in Eisessig (GRANDMOTGIN, *B.* 42, 4409). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 250° (*B.*, OR.), 249—250° (*G.*). — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelammonium Tetrabromisatyd (Syst. No. 3637)¹⁾ (*E.*, *J. pr.* [1] 22, 262). Löst sich in Kalilauge mit roter Farbe, die beim Erwärmen oder bei längerem Aufbewahren infolge Bildung von 3.5-dibrom-isatinsäurem Kalium verschwindet (*E.*, *J. pr.* [1] 19, 360). Gibt bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd 2.4-Dibrom-anilin (*HO.*; *G.*). Beim Einleiten von Ammoniak in eine siedende alkoholische Suspension von 5.7-Dibrom-isatin entsteht Tetrabromiminasatin (*S.* 456) (LAURENT, *A. ch.* [3] 3, 496; vgl. REUSSELT, HOFFMANN, *B.* 57 [1924], 975). Liefert mit Äthylamin je nach den Reaktionsbedingungen eine additionelle Verbindung (s. u.), 5.7-Dibrom-isatin-äthylimid-(2)(?) (s. u.), 5.7-Dibrom-isatin-äthylimid-(3) (*S.* 456) oder 1-Äthyl-5.7-dibrom-3.3-bis-äthylaminoxindol(?) (*S.* 456) (HASLINGER, *B.* 40, 3600; 41, 1444). Beim Schütteln von 5.7-Dibrom-isatin mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure entsteht Tetrabromindophenin $C_{24}H_{16}O_2N_4Br_4S_2$ (BAYER, LAZARUS, *B.* 17, 2638). Über das bei der Einw. von Pyrrol in Gegenwart von Schwefelsäure in eisigsaurer Lösung entstehende Tetrabrompyrrolblau vgl. LIEBERMANN, HASE, *B.* 38, 2852; L., KRAUSS, *B.* 40, 2501. 5.7-Dibrom-isatin kondensiert sich mit Indoxyl beim Kochen mit Soda-Lösung zu einem rotvioletten Küpenfarbstoff (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 203437; *C.* 1908 II, 1793; *Frdl.* 9, 534). 5.7-Dibrom-isatin liefert mit Piperazin N.N'-Bis-[3.5-dibrom-2-amino-benzoylformyl]-piperazin (Syst. No. 3460) (LIE., KR., *B.* 40, 2512).

Kaliumsalz. Schwarze, im durchfallenden Licht blaue Blättchen (LAURENT, *J. pr.* [1] 35, 112). Sehr schwer löslich in Wasser (BAYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2098). — $AgC_8H_4O_2NBr_2$. Braunviolett Pulver (*B.*, OR.). — Verbindung mit Äthylamin $C_2H_5N + C_8H_4O_2NBr_2$. *B.* Durch Zusatz von wäsr. Äthylamin-Lösung zu einer Suspension von 5.7-Dibrom-isatin in Chloroform + Alkohol (HASLINGER, *B.* 41, 1444). Violettbraune Nadeln. Löslich in Chloroform mit gelber Farbe. Zerfällt bei längerem Aufbewahren, beim Erwärmen auf 70° oder beim Behandeln mit Säuren oder Alkalien in die Komponenten. Gibt beim Kochen mit Chloroform 5.7-Dibrom-isatin-äthylimid-(3).

O-Äthyl-5.7-dibrom-isatin $C_{10}H_6O_2NBr_2 = C_6H_4Br_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ N \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot O \cdot C_2H_5$, s. Syst. No. 3239.

5.7-Dibrom-dioxindol-sulfonsäure-(8) $C_8H_4O_2NBr_2S = C_6H_4Br_2 \begin{smallmatrix} \diagup C(OH)(SO_3H) \\ NH \\ \diagdown \end{smallmatrix} CO$ bzw. desmotrope Form. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von 3.5-dibrom-isatinsäurem Kalium (LAURENT, *J. pr.* [1] 28, 343), das Äthylaminsalz durch Behandlung von 5.7-Dibrom-isatin und Äthylamin mit Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Wasser (HASLINGER, *B.* 41, 1448). — $KC_8H_4O_2NBr_2S$. Gelb. Sehr schwer löslich in Wasser (L.). Wird von Säuren unter Bildung von 5.7-Dibrom-isatin zersetzt (L.). — Verbindung mit Äthylamin $C_2H_5N + C_8H_4O_2NBr_2S$. Zersetzt sich bei 130—140° (H.).

5.7-Dibrom-isatin-äthylimid-(3) (?) $C_{16}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_4Br_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ NH \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot N \cdot C_2H_5$ (?) bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin und wäsr. Äthylamin-Lösung bei längerem

¹⁾ Vgl. dazu die S. 436 zitierte Literatur zur Konstitution des Isatyds.

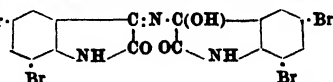
²⁾ Vgl. dazu die S. 438 zitierte Literatur zur Konstitution des Indophenins.

Aufbewahren (HASLINGER, *B.* 40, 3601). — Grüne, metallglänzende Krystalle. Löslich in Alkohol mit violetter Farbe, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich 5.7-Dibrom-isatin aus.

5.7-Dibrom-isatin-äthylimid-(3) $C_{10}H_8ON_2Br_2 = C_6H_4Br_2 \begin{smallmatrix} C(:N \cdot C_2H_5) \\ NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin und alkoh. Äthylamin-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (HASLINGER, *B.* 40, 3600). — Gelb. Zersetzt sich bei ca. 175°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter bis rotvioletter Farbe; beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich 5.7-Dibrom-isatin aus.

5.7-Dibrom-3-äthylamino-oxindol-sulfonsäure-(8) $C_{10}H_{10}O_4N_2Br_2S = C_6H_4Br_2 \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_2H_5)(SO_3H) \\ NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine alkoh. Suspension von 5.7-Dibrom-isatin-äthylimid-(3) (HASLINGER, *B.* 41, 1447). — Krystallpulver. Schwer löslich in Alkohol. Verändert sich an der Luft ziemlich rasch.

Tetrabromimmasatin $C_{16}H_8O_4N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. REISSERT, HOPPMANN, *B.* 57 [1924], 975. — *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine siedende alkoh. Suspension von 5.7-Dibrom-isatin (LAURENT, *A. ch.* [3] 8, 496). — Rötlichgelbe, mikroskopische Blättchen. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther; löslich in Kalilauge (L.).



5.7-Dibrom-isatin-oxim-(3) $C_8H_4O_2N_2Br_2 = C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} C(:N \cdot OH) \\ NH \end{smallmatrix} CO$ bezw.

$C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} C(:N \cdot OH) \\ N \end{smallmatrix} C \cdot OH$. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin, Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in Alkohol (BAYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1708). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 255°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Alkohol. Wird aus alkal. Lösungen durch Kohlendioxyd gefällt.

5.7-Dibrom-isatin-[oxim-(3)-äthyläther] $C_{12}H_8O_2N_2Br_2 = C_6H_4Br_2 \begin{smallmatrix} C=N \cdot O \cdot C_2H_5 \\ CO \end{smallmatrix}$ bezw. $C_6H_4Br_2 \begin{smallmatrix} C=N \cdot O \cdot C_2H_5 \\ C \cdot OH \end{smallmatrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 5.7-Dibrom-isatin-oxims-(3) und Äthyljodid (BAYER, COMSTOCK, *B.* 16, 1709). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 252°. — Das Silbersalz liefert mit Äthyljodid O-Äthyl-5.7-dibrom-isatin-[oxim-(3)-äthyläther] (Syst. No. 3239).

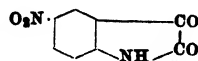
5.7-Dibrom-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{16}H_{10}ON_2Br_2 = C_6H_4Br_2 \begin{smallmatrix} C=N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ CO \end{smallmatrix}$

bezw. desmotrope Formen. — *F.*: 303° (HASLINGER, *B.* 41, 1445).

1-Äthyl-5.7-dibrom-3.8-bis-äthylamino-oxindol(?) $C_{14}H_{18}ON_2Br_2 = C_6H_4Br_2 \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_2H_5) \\ N(C_2H_5) \end{smallmatrix} CO (?)$. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin und überschüssigem Äthylamin in siedendem Alkohol (HASLINGER, *B.* 40, 3600). — Farblose Nadeln.

x.x.x-Tribrom-isatin-oxim-(3) $C_8H_4O_2N_2Br_3 = C_6HBr_3 \begin{smallmatrix} C(:N \cdot OH) \\ NH \end{smallmatrix} CO$ bezw. $C_6HBr_3 \begin{smallmatrix} C(:N \cdot OH) \\ N \end{smallmatrix} C \cdot OH$. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf Isatin-β-oxim (BAYER, KNOP, *A.* 140, 36). — Violette Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 162°; sublimiert bei 190° in roten Spießen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol.

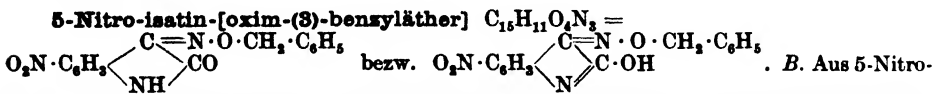
5-Nitro-isatin $C_8H_5O_4N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. RUPE, KERSTEN, *Helv.* 9 [1926], 579. — *B.* Durch Eintragen von 1 Mol Kaliumnitrat in eine Lösung von Isatin in der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure in der Kälte (BAYER, *B.* 12, 1312; LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* 40, 2501). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 245° (Zers.) (L., KR.), 248–250° (Höchster Farbw., D. R. P. 221529; *C.* 1910 I, 1856; *Frdl.* 10, 520). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (B.). Löslich in Kalilauge mit rotgelber Farbe (B.). Absorptionsspektrum in Alkohol: KOCZYŃSKI, MARCHELEWSKI, *Anz. Krakau. Akad.* 1902, 248, 259; vgl. KO., MA., *B.* 35, 4337. — Gibt beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und konz.



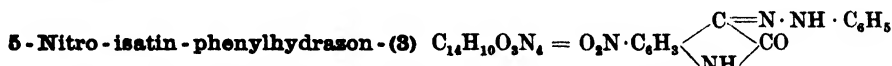
Schwefelsäure Dinitroindophenin (s. u.) (OSTER, B. 37, 3349). Liefert mit Piperidin in siedendem Alkohol 5-Nitro-isatinsäure-piperidid (Bd. XX, S. 77) (L., KR., B. 40, 2509). Gibt mit Pyrrol in Gegenwart von Schwefelsäure in essigsaurer Lösung Dinitropyrrolblau A (s. u.) (L., KR., B. 40, 2501).

Dinitroindophenin $C_{24}H_{13}O_4N_2S_2$ ¹⁾. B. Beim Schütteln von 5-Nitro-isatin mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure (OSTER, B. 37, 3349). — Dunkelblaues Pulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

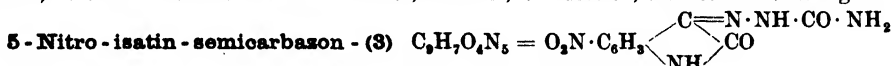
Dinitropyrrolblau A $C_{24}H_{13}O_4N_2$. B. Aus 5-Nitro-isatin und Pyrrol bei Gegenwart von Schwefelsäure in essigsaurer Lösung (LIEBERMANN, KRAUSS, B. 40, 2501). — Blau, metallglänzend.



isatin, O-Benzyl-hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumcarbonat in Alkohol (KORCZYŃSKI, MARCHLEWSKI, B. 35, 4337). — Goldgelbe Nadeln oder Schuppen. F: 234–235°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton und Benzol.



bzw. desmotrope Formen. B. Aus 5-Nitro-isatin und Phenylhydrazin in wäßrig-alkoholischer Essigsäure (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, B. 28, 546). — Dunkelgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 284°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Eisessig.



bzw. desmotrope Formen. B. Aus 5-Nitro-isatin, Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Eisessig (MARCHLEWSKI, B. 29, 1034). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther, Aceton und Benzol. Löslich in Alkalien und konz. Mineralsäuren mit gelber Farbe.

1-Acetyl-5-nitro-isatin $C_{10}H_8O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ CO \\ N(CO \cdot CH_3) \\ \diagdown \end{array} \cdot CO$. B. Aus 5-Nitro-isatin beim Kochen mit Acetanhydrid (SCHUNCK, MARCHLEWSKI, B. 28, 546). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 193–194°. Unlöslich in Wasser, in der Kälte schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit kalten verdünnten Alkalien N-Acetyl-5-nitro-isatinsäure.

5-Brom-x-nitro-isatin $C_8H_5O_4N_2Br = O_2N \cdot C_6H_4Br \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ CO \\ NH \\ \diagdown \end{array} \cdot CO$ bzw. desmotrope Form. B. Durch Eintragen von Kaliumnitrat in eine Lösung von 5-Brom-isatin in konz. Schwefelsäure (DORSCH, J. pr. [2] 33, 53). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 237° (unter teilweiser Zersetzung). Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform, sehr schwer in Äther und Wasser.

Schwefelanaloga des Isatins.

α -Thio-isatin $C_8H_5ONS = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ CO \\ NH \\ \diagdown \end{array} \cdot CS$ bzw. $C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ CO \\ N \\ \diagdown \end{array} \cdot C \cdot SH$. B. Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf Isatin- α -anil in saurer Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 131934; *Frdl.* 8, 585; C. 1902 I, 1429). — Bräunlichgrauer, voluminöser Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit brauner Farbe (G. & Co.). — Zersetzt sich beim Trocknen oder Umlösen teilweise, bei der Einw. von Alkalien vollständig unter Bildung von Indigo und freiem Schwefel (G. & Co.). Gibt beim Erwärmen mit Natriumplumbit-Lösung isatinsäures Natrium (G. & Co.). Liefert mit 3-Oxy-thionaphthen in siedendem Alkohol [Thionaphthen-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_8H_4 \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ CO \\ S \\ \diagdown \end{array} \cdot C : C \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ CO \\ NH \\ \diagdown \end{array} \cdot C_6H_4$ (Syst. No. 4298) (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 190293; C. 1907 II, 2095; *Frdl.* 8, 1376).

β -Thio-isatin (P) $C_8H_5ONS = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ CS \\ NH \\ \diagdown \end{array} \cdot CO(?)$ bzw. $C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \diagup \\ CS \\ N \\ \diagdown \end{array} \cdot C \cdot OH(?)$. B. Aus Indoxyl und Natriumtetrasulfid in Alkohol bei 80–90° (Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 210343; C. 1909 I, 81; *Frdl.* 9, 520). — Dunkelbraunes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 300°.

¹⁾ Vgl. dazu die S. 438 zitierte Literatur zur Konstitution des Indophenins.

ohne zu schmelzen. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit gelbbrauner Farbe. Leicht löslich in Alkalien. — Gibt mit 3-Oxy-thionaphthen-carbonsäure-(2) in heißem Xylol unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung einen blauen Küpenfarbstoff.

3. 1,3 - Dioxo - isoindolin, Phthalsäureimid, Phthalimid $C_8H_5O_2N =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NH.$

Bildung und Darstellung.

Beim Erhitzen von saurem Ammoniumphthalat auf 100–120° (LAURENT, *A. ch.* [2] 61, 121; *A.* 19, 47; 41, 110; *J. pr.* [1] 8, 17). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit Propionitril oder mit Äthylendicyanid im Rohr auf 180–200° (MATHEWS, *Am. Soc.* 18, 680; 20, 654). Beim Erhitzen von Phthalsäure mit Ammoniumrhodanid auf 150–160° oder mit Kaliumrhodanid auf 200° (ASCHAN, *B.* 19, 1398, 1401). Beim Erhitzen von Phthalsäure-monoamid auf 155° (ASCH., *B.* 19, 1403). Aus Phthalsäure-monoureid durch Erhitzen für sich oder Erwärmen mit konz. Salpetersäure oder aus Phthalsäure-monothioureid durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt (PUTTI, *G.* 12, 171, 175; *A.* 214, 20, 25). Aus Phthalsäure-diamid beim Schmelzen (BÜLOW, *A.* 236, 188), beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Salzsäure (WISLICHENUS, *B.* 17 Ref., 530; ASCH., *B.* 19, 1399) sowie neben anderen Produkten beim Kochen mit essigsäurefreiem Acetanhydrid (BRAUN, TSCHERNIAC, *B.* 40, 2710). Beim Schmelzen von Phthalsäure-mononitril (ALLENDORFF, *B.* 24, 2347; vgl. AUGER, *A. ch.* [6] 22, 303; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 11, 93) oder seinem Ammoniumsalz (HOO., v. D.). Bei Einw. von Kalilauge auf Phthalsäure-amid-nitril (Bd. IX, S. 815) (POSNER, *B.* 30, 1697). Beim Kochen von Phthalaldehydsäure mit Hydroxylamin in Alkohol (ALL., *B.* 24, 2348). Beim Schmelzen von Phthalaldehydsäure-oxim (RACINE, *A.* 239, 85). Beim Überleiten von Ammoniak über Phthalsäureanhydrid in der Wärme (KUHARA, *Am.* 3, 29). Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Säureamiden bzw. Säureaniliden, z. B. Acetamid oder Benzanilid (PUTTI, *G.* 16, 251). Entsteht als einziges Reaktionsprodukt beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol Harnstoff auf Temperaturen oberhalb 130° (*P.*, *G.* 12, 170; *A.* 214, 18, 21, 22; vgl. GRIMAU, *Bl.* [2] 25, 241; BIEDERMAN, *B.* 10, 1166; DUNLAP, *Am.* 18, 333). In geringer Menge neben Phthalsäure-monothioureid beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol Thioharnstoff auf 130° (*P.*, *G.* 12, 176; *A.* 214, 25). — *Darst.* In einem mit Steigrohr verbundenen Kolben erhitzt man 500 g Phthalsäureanhydrid mit 400 g 28%igem Ammoniak, bis die Temperatur des Reaktionsgemisches ca. 300° erreicht hat; Ausbeute 95–97% der Theorie (*Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 446). Man schmilzt 500 g Phthalsäureanhydrid mit 600 g pulverisiertem Ammoniumcarbonat (*Org. Synth.*). — Zur technischen Darstellung leitet man in geschmolzenes Phthalsäureanhydrid Ammoniak ein, wobei man die Temperatur von 170–240° steigert (WINTERER, *Ch. Z.* 32, 604; vgl. G. COHN in F. ULLMANN, *Enzyklopädie der techn. Chemie*, 2. Aufl., Bd. VI [Berlin-Wien 1930], S. 238).

Physikalische Eigenschaften.

Nadeln (aus Wasser oder aus Äther + Essigester), Prismen (aus Eisessig) oder Blättchen (durch Sublimation). Monoklin prismatisch (JAEGER, *Z. Kr.* 44, 63). $F: 233,5^\circ$ (KOIR.) (GRAEBE, *A.* 247, 294 Anm.), 238° (LASSAB-COHN, *A.* 205, 301; HARTLEY, HEDLEY, *Soc.* 91, 317; JAE.). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 850,2 kcal/Mol (STOHMANN, *J. pr.* [2] 55, 265). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 57). Lumineszenz unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen: POCHETTINO, *R. A. L.* [5] 18 II, 363. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, fast unlöslich in Benzol, unlöslich in Ligroin (ASCHAN, *B.* 19, 1399). 100 g der bei 25° gesättigten Lösung in Wasser oder 0,2n-Salzsäure enthalten 0,036 g, 100 g der bei 40° gesättigten wässrigen Lösung enthalten 0,07 g Phthalimid (LUNDÉN, *J. Chim. phys.* 5, 176). 100 g siedendes Wasser lösen 0,4 g; 100 g siedender Alkohol lösen 5 g Phthalimid (*Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 447). Leicht löslich in Kalilauge (L.-C.). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: HART., HED. Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen in Wasser: LU.; in flüssigem Ammoniak: FRANKLIN, KRAUS, *Am. Soc.* 27, 195. Elektrolitische Dissoziationskonstante: LU.; vgl. a. WOOD, *Soc.* 89, 1836.

Chemisches Verhalten.

Beim Erwärmen von Phthalimid in Glycerin wird Ammoniak entwickelt (OECHSNER DE CONING, CHAUVENET, *C.* 1905 II, 117). Bei der Elektrolyse von Phthalimid-Kalium in verd. Kalilauge an Platinelektroden entsteht an der Kathode Ammoniak, an der Anode saures Kaliumphthalat (PANNAIN, *G.* 35 II, 98). Phthalimid gibt bei der Zinkstaub-Destillation geringe Mengen 3-Phenyl-isochinolin (GABRIEL, *B.* 13, 1684; 13, 3478). Lieft beim Behandeln mit Natrium und Isomylalkohol geringe Mengen von o-Tolubenzylamin (Bd. XII,

S. 1106) und einer schwächeren Base $C_6H_5N(?)$ (BAMBERGER, MÜLLER, B. 21, 1890). Wird beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure zu Phthalimidin (S. 285) reduziert (GRAEBE, B. 17, 2598; A. 247, 291). Läßt man auf die Alkaliverbindungen des Phthalimids in wäbr. Lösung oder in Chloroform-Suspension Chlor bezw. Brom einwirken, so erhält man N-Chlor-phthalimid bezw. N-Brom-phthalimid (BRETT, HOY, B. 33, 23; BAYER & Co., D. R. P. 102068; C. 1899 I, 1260; *Frdl.* 5, 149); analog erhält man bei Einw. von Jod in Gegenwart von Chlor oder Brom N-Jod-phthalimid (B. & Co., D. R. P. 102068). Auch bei Einw. von unterchloriger bezw. unterbromiger Säure auf die wäbr. Suspension von Phthalimid bildet sich N-Chlor- bezw. N-Brom-phthalimid (BASF, D. R. P. 161340; C. 1905 II, 180; *Frdl.* 8, 162). Bei Gegenwart von 1—1,2 Mol Alkalilauge führt die Einw. von Natriumhypochlorit auf Phthalimid unter Kühlung zu Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) und Anthranoyl-anthranilsäure (Bd. XIV, S. 358) (Höcherl Farbw., D. R. P. 127138; C. 1902 I, 78; *Frdl.* 6, 156; MOHR, KÖHLER, B. 39, 1057; MEYER, B. 39, 1451; Mo., J. pr. [2] 79, 281; 80, 1, 14, 18, 22), während beim Erwärmen mit Natriumhypochlorit (BASF, D. R. P. 55988; *Frdl.* 2, 546) oder Kaliumhypobromit (HOOGWERFF, VAN DORP, B. 10, 6) in Gegenwart von mindestens 3 Mol Alkalihydroxyd als einziges Reaktionsprodukt Anthranilsäure entsteht. Beim Erwärmen von Phthalimid mit Natriumhypochlorit und höchstens 2 Mol alkoh. Natronlauge erhält man Anthranilsäureäthylester und andere Produkte (Basler chem. Fabr., D. R. P. 139218; C. 1903 I, 745; *Frdl.* 7, 118). Der Abbau zu Anthranilsäure läßt sich auch durch Schütteln mit Jodosobenzol und 2n-Kalilauge bewerkstelligen (TSCHERNIAC, B. 36, 218). Phthalimid gibt beim Erwärmen mit 1 Mol salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol bei Gegenwart von Ammoniak N-Oxy-phthalimid (Syst. No. 3219) (BRETSCHNEIDER, J. pr. [2] 55, 298). Liefert bei der Destillation mit Calciumhydroxyd Benzonitril (LAURENT, vgl. C. 1868, 142; J. 1868, 549). Bei Einw. von alkoh. Alkalilauge in der Kälte entstehen Phthalimidsalze (s. u.) (LASSAR-COHN, A. 305, 301); beim Erwärmen mit wäbr. Alkalilauge bilden sich Salze der Phthalamidsäure (KUHARA, Ann. 3, 29; LANDSBERG, A. 215, 197; vgl. H. MEYER, M. 21, 942; LUNDÉN, J. Chim. phys. 6, 176). Einw. von konz. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur führt zu Phthalsäure-diamid (ASCHAN, B. 19, 1399; vgl. LUNDÉN). Längeres Kochen mit konz. Salzsäure ergibt Phthalsäure (A.). Wird durch konz. Schwefelsäure zu Phthalsäure verseift (LAURENT, A. 19, 47).

Phthalimid-Kalium gibt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 150° N-Methyl-phthalimid; reagiert analog mit Äthyljodid (GRAEBE, PIOTET, B. 17, 1174; A. 247, 302). Beim Erwärmen von Phthalimid-Silber mit Äthyljodid in Benzol erhielt LANDSBERG (A. 215, 195) neben viel Phthalimid geringe Mengen einer Verbindung $C_{10}H_{11}O_4N(?)$ [Tafeln; F: 90—94°]. Phthalimid-Kalium liefert mit 1 Mol Benzylchlorid bei 180° N-Benzyl-phthalimid (GABRIEL, B. 20, 2227), mit $\frac{1}{2}$ Mol Methyljodid bei 180° N,N'-Methylen-di-phthalimid (S. 477) (NEUMANN, B. 23, 1002), beim Kochen mit 1,2 Mol Äthylenbromid N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid und N,N'-Äthylen-diphthalimid (GA., B. 20, 2226; 21, 566). Beim Erhitzen von Phthalimid-Natrium mit Äthylschwefelsäurem Kalium entsteht N-Äthyl-phthalimid (BLACHER, B. 28, 2358). Beim Erhitzen von Phthalimid mit 2 Mol Resorcin und konz. Schwefelsäure auf 100° erhält man eine Verbindung $C_{10}H_{11}O_4NS$ (S. 460) (OSTERSTETZER, M. 11, 425; vgl. REESE, D. R. P. 44268; *Frdl.* 2, 487). Phthalimid liefert beim Erhitzen mit 10%iger Formaldehyd-Lösung auf 100° N-Oxymethyl-phthalimid (SACHS, B. 31, 3232; D. R. P. 104624; C. 1899 II, 951, 952; *Frdl.* 5, 926), mit 40%iger Formaldehyd-Lösung auf 150—160° N-Methyl-phthalimid (BERSLAUB, PIOTET, B. 40, 3784). Bei Gegenwart von Piperidin und verd. Alkohol gibt Phthalimid mit 40%iger Formaldehyd-Lösung bei kurzem Erwärmen Piperidino-phthalimido-methan (S. 477), bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° außerdem geringe Mengen N-Methyl-phthalimid (SA., B. 31, 3233). Sehr leicht erhält man N-Methyl-phthalimid bei gelindem Erwärmen von Phthalimid mit äther. Diazomethan-Lösung (v. FREHMANN, B. 28, 559). Phthalimid-Kalium gibt mit Chloraceton bei 120° N-Acetyl-phthalimid, mit ω -Brom-acetophenon bei 150° N-Phenacyl-phthalimid (GODECKEMEYER, B. 21, 2684). Bei längerem Kochen von Phthalimid mit Acetanhydrid entsteht N-Acetyl-phthalimid (ASCHAN, B. 19, 1400). Einw. von Benzoylchlorid auf Phthalimid in Pyridin unter Kühlung führt zu N-Benzoyl-phthalimid (TITHERLEY, HICKS, Soc. 89, 709). Beim Erhitzen mit Anilin bildet sich N-Phenyl-phthalimid (PUTT, B. 16, 1322). Phthalimid liefert beim Erhitzen mit 3-Äthylamino-phenol in Gegenwart von Borsäure auf 150—160° 4'-Äthylamino-2'-oxybenzophenon-carbonsäure-(2)-amid (Bd. XIV, S. 675) (BASF, D. R. P. 162034; C. 1905 II, 729; *Frdl.* 8, 202). Gibt mit Anthranilsäure bei 180—190° eine Verbindung $C_{11}H_{11}O_4N_2$ (S. 460) (KÖNIG, J. pr. [2] 69, 26), mit 3-Amino-benzoesäure bei 180—200° 3-Phthalimido-benzoesäure (PUTT, G. 13, 335). Beim Erhitzen von Phthalimid mit 1 Mol Phenylhydrazin auf 120° entsteht primär Phthalsäure-amid-phenylhydrazid (Bd. XV, S. 275) (DUNLAP, Am. Soc. 27, 1095, 1103), aus welchem beim Erhitzen auf höhere Temperatur viel N-Anilino-phthalimid (Syst. No. 3219) und wenig α,β -Phthalyl-phenylhydrazin (Syst. No. 3591) gebildet werden (Du.; vgl. HÖTTE, J. pr. [2] 36, 281); diese Verbindungen wurden daher auch

direkt beim Erhitzen von Phthalimid mit Phenylhydrazin unter verschiedenen Bedingungen erhalten (PELLIZZARI, G. 16, 203; JUST, B. 19, 1204; HÖ., J. pr. [2] 35, 287). Phthalimid entwickelt mit Methylmagnesiumjodid in Pyridin 1 Mol Methan (ZEREWITTNOW, B. 41, 2238). Reagiert mit Äthylmagnesiumbromid unter Bildung von Äthyliden-phthalimidin (S. 317) (BÉGIS, C. r. 138, 988; 139, 62), mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von 2-Benzoyl-benzoesäureamid bzw. 3-Oxy-3-phenyl-phthalimidin (Bd. X, S. 749) (BÉGIS, C. r. 139, 62).

N-Metallderivate des Phthalimids.

Phthalimid-Natrium $NaC_8H_4O_2N$. B. Beim Behandeln von Phthalimid mit alkoh. Natronlauge (LANDSBERG, A. 215, 182) oder besser mit alkoh. Natriumäthylat-Lösung (BLACHER, B. 28, 2353). Blättchen. Leicht löslich in Alkohol. — Phthalimid-Kalium $KC_8H_4O_2N$. B. Bei Einw. von alkoh. Kalilauge auf Phthalimid (LASSAR-COHN, A. 205, 301). Blättchen. Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (LANDS.). — $Cu(C_8H_4O_2N)_2$. B. Aus Phthalimid-Kalium und Kupferacetat (LEY, WERNER, B. 40, 706; vgl. LANDS., A. 215, 190). Hellblaue mikroskopische Blättchen. Fast unlöslich in Wasser. — $K_2Cu(C_8H_4O_2N)_4 + 4H_2O$. Rotvioletter Niederschlag (LEY, W.). — $Cu(C_8H_4O_2N)_2 + 2NH_3$. Rotbraune Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (TSCHUGAJEW, Ж. 39, 1296; C. 1908 I, 1162). — $AgC_8H_4O_2N$. Krystallpulver mit $\frac{1}{2}H_2O$ oder kässiger, lichtbeständiger Niederschlag (LANDS., A. 215, 187; vgl. a. L.-COHN, A. 205, 301; LAURENT, A. ch. [3] 23, 120; J. pr. [1] 45, 176). Löslich in heißem Wasser und in Ammoniak (LANDS.). — $AgC_8H_4O_2N + NH_3$ (LAU.; PIUTTI, G. 13, 333; B. 16, 1320). — $Mg(C_8H_4O_2N)_2$. Pulveriger Niederschlag (LANDS., A. 215, 184). — $Ba(C_8H_4O_2N)_2 + 4H_2O$. Blättchen (LANDS.). — $Hg(C_8H_4O_2N)_2$. Pulveriger Niederschlag (LANDS., A. 215, 189).

Umwandlungsprodukte ungewisser Konstitution aus Phthalimid.

Verbindung $C_{20}H_{12}O_2NS$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid mit 2 Mol Resorcin und konz. Schwefelsäure auf 100° (OSTERSETZER, M. 11, 425; vgl. REESE, D. R. P. 44268; Frdl. 2, 487). — Gelbliches Krystallpulver (aus Essigsäure). Ist nicht unersetzt schmelzbar. Unlöslich in Benzol, Äther und Chloroform, leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig in der Wärme (O.). Löslich in Alkalien und Alkalicarbonat-Lösungen mit roter Farbe und grüner Fluorescenz (O.). — Liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid auf 150 – 160° ein Diacetylderivat $C_{22}H_{14}O_4NS$ [gelbgrünes Krystallpulver; löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig in der Wärme; löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz] (O.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaurot (O.). — $NaC_{20}H_{12}O_2NS + 7H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (O.).

Verbindung $C_{21}H_{14}O_2N_2$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid mit Anthranilsäure auf 180 – 190° (KÖNIG, J. pr. [2] 69, 26). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180° . Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser.

Funktionelle Derivate des Phthalimids.

1. Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carbonylgruppen entstanden sind.

3-Oxo-1-imino-isindolin, 3-Imino-phthalimidin, Monoimid des Phthalimids

$C_8H_4ON_2 = C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}) \end{smallmatrix} \text{NH}$. Zur Konstitution vgl. BRAUN, TCHERNIAO, B. 40, 2711. — B. Aus Phthalsäure-amid-nitril durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt (POSNER, B. 30, 1699; B., TCH., B. 40, 2710) oder durch kurzes Behandeln mit verd. Natronlauge oder Ammoniak (B., TCH.). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 203° (P.; B., TCH.). Sublimiert in Nadeln (B., TCH.). Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, ziemlich leicht löslich in Methanol und Alkohol, leicht in Eisessig (P.). Leicht löslich in Alkalien unter Spaltung in Phthalimid und Ammoniak (P.). Löst sich unverändert in konz. Schwefelsäure (P.). — Liefert in wäsr. Suspension bei Einw. von Stickoxyden Phthalimid (P.). Gibt beim Auflösen in siedender Formaldehyd-Lösung 2-Oxymethyl-3-imino-phthalimidin (?) (S. 477) (B., TCH.). Beim Kochen mit essigsäurefreiem Acetanhydrid erhält man geringe Mengen einer Acetylverbindung (?) vom Schmelzpunkt 168 – 169° und viel Phthalimid (P.).

3-Oxo-1-oximino-isindolin, 3-Oximino-phthalimidin, Phthalimid-monoxim

$C_8H_4O_2N_2 = C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{N}\cdot\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{NH}$. B. Beim Kochen von o-Phthalaldehyd mit Hydroxylamin in wäsriger oder alkoholischer Lösung (MÜNCHMEYER, B. 20, 509; THIELE, WINTER, A. 311, 361; TH., FALK, A. 347, 117, 131). Bei mehrtägigem Erhitzen von Phthalsäure-äthylester-nitril mit Hydroxylamin in verd. Alkohol auf 80 – 100° (MÜLLER, B. 19, 1498; HOOGEWERFF, VAN DORP, R. 11, 97). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 257 – 258° (Zers.) (H., v. D.). Unlöslich in Benzol und Ligroin, sehr schwer löslich in absol. Alkohol

(M.), schwer in Wasser (TH., W.). Unlöslich in Soda-Lösung (TH., W.), löslich in Alkalien (M.; TH., W.). — Gibt beim Kochen mit Eisenchlorid und verd. Salzsäure Phthalimid (M.; TH., F.).

2. *Derivate des Phthalimids, die durch Veränderung der Imidgruppe (bezw. der Imidgruppe und der Carbonylgruppen) entstanden sind.*

a) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen sowie isocyclischen Monoxy-Verbindungen.

N-Methyl-phthalimid $C_8H_7O_2N = C_8H_6O_2N \cdot CH_3$. B. Durch Neutralisieren von Phthalsäure mit Methylamin-Lösung, Eindampfen der Lösung und Schmelzen des Reaktionsprodukts (FREUND, BECK, B. 37, 1945). Durch Eindampfen einer wäbr. Lösung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid und etwas mehr als 1 Mol Methylamin und Destillation des entstandenen sauren phthalsauren Methylamins (GRAEBE, PIOTET, A. 247, 302; SACHS, B. 31, 1228). Durch Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit Methyljodid auf 150° (GR., P., B. 17, 1174; A. 247, 302). Aus Phthalimid durch Einw. von Diazomethan in äther. Lösung (v. PECHMANN, B. 28, 859) oder durch Erhitzen mit 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 150—160° (BRESLAUER, PIOTET, B. 40, 3784; vgl. a. S., B. 31, 3234). Durch 14-tägige Einw. von 2 Mol Methylamin auf N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid in wäbrig-alkoholischer Lösung bei Zimmer-temperatur und folgendes Eindampfen der Lösung (RISTENPART, B. 29, 2530). In geringer Menge bei der Einw. von Methylamin auf 2-Cyan-benzylchlorid in wäbrig-alkoholischer Lösung (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 108). Bei der Oxydation von 2-Methyl-1.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (FR., B., B. 37, 1945). — Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (durch Sublimation). F: 132° (GR., Pr.), 132—133° (v. P.), 133° (R.), 133—134° (FR., B.), 134° (Fr., W.). Kp: 285° (GR., Pr.); Kp₇₆₀: 285,7° (korr.) (S.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (GR., P.; FR., B.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure N-Methyl-phthalimidin (GR., P.). Gibt mit Brom bei 160—170° N-Brommethyl-phthalimid (S. 476) (S., B., 31, 1229). Wird beim Kochen mit Alkalilaugen in Methylamin und Phthalsäure gespalten (Fr., W.).

N-Methyl-phthalisoimid $C_8H_7O_2N = C_8H_6 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown C(N \cdot CH_3) \end{matrix} > O$ s. Bd. XVII, S. 481.

N-Äthyl-phthalimid $C_{10}H_9O_2N = C_8H_6O_2N \cdot C_2H_5$. B. Durch Destillation einer Lösung von Phthalsäureanhydrid in wäbr. Äthylamin (MICHAEL, B. 10, 1645; GRAEBE, PIOTET, A. 247, 302; SACHS, B. 31, 1228). Durch Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit Äthyljodid auf 150° (GR., P., B. 17, 1174; A. 247, 302). Durch Einw. von äthylschwefelsaurem Kalium auf Phthalimid-Natrium bei 190° (BLACHER, B. 28, 2358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 78° bis 79° (M.), 78,5° (WALLACH, KAMENSKI, B. 14, 171), 79° (GR., P.). Kp₇₆₀: 285,0° (korr.) (S.); Kp₇₆₀: 282,5° (korr.) (GR., P.; vgl. W., K.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure N-Äthyl-phthalimidin (GR., P., A. 247, 305). Gibt mit Brom im Rohr bei 130—140° (M.) oder im offenen Gefäß bei 150—190° (S.) N-Tribromäthyl-phthalimid (s. u.). Liefert mit Methylmagnesiumbromid in Äther 2-Äthyl-1-oxy-3-oxo-1-methyl-isoindolin (Bd. X, S. 692) (S., LUDWIG, B. 37, 387); reagiert analog mit anderen Organomagnesiumverbindungen (S., L.).

N-Tribromäthyl-phthalimid $C_{10}H_7O_2NBr_3 = C_8H_6O_2N \cdot C_2H_2Br_3$. B. Durch Erhitzen von N-Äthyl-phthalimid mit überschüssigem Brom im Rohr auf 130—140° (MICHAEL, B. 10, 1645) oder im offenen Gefäß zuerst auf 150°, später auf 190° (SACHS, B. 31, 1225, 1233). Aus Phthalyl-di-alanin durch Einw. von Brom und rotem Phosphor auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 41, 247). — Krystalle (aus Alkohol, Essigester oder Chloroform). F: 190° bis 191° (S.), 192° (G.). Unlöslich in heißem Wasser (M.), sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in warmem Essigester (S.). — Beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 160° entstehen Phthalsäure, Ammoniumbromid und Bromessigsäure (S.). Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Kaliumbromid (M.).

N - [β - Chlor - äthyl] - phthalimid $C_{10}H_9O_2NCl = C_8H_6O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit Äthylenchlorid im Rohr auf 180—190° (SEITZ, B. 24, 2626). Durch Eindampfen der Verbindung $C_8H_6 \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \cdot CH_2 \\ \diagdown CO - O - CH_2 \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) mit konz. Salzsäure (GABRIEL, B. 38, 2400). — Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). F: 79—81° (S.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° in Phthalsäure und β-Chlor-äthylamin gespalten (S.).

N - [β - Brom - äthyl] - phthalimid $C_{10}H_9O_2NBr = C_8H_6O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. B. Neben geringen Mengen N,N'-Äthylen-di-phthalimid beim Kochen von Phthalimid-Kalium mit

überschüssigem Äthylbromid (GABRIEL, B. 20, 2226; 21, 566; 22, 1137). Durch Eindampfen der Verbindung $C_8H_7 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4298) mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf dem Wasserbad (G., B. 38, 2400). — Darst. Man erhitzt 150 g Phthalimid-Kalium mit 450 g Äthylbromid ca. 12 Stunden auf 180–190°, destilliert das überschüssige Äthylbromid unter vermindertem Druck ab, kocht den Rückstand mit 300 cm³ 98–100%igem Alkohol, destilliert nach Entfernung des entstandenen Kaliumbromids den Alkohol ab, kocht den trocknen Rückstand mit Schwefelkohlenstoff, filtriert vom unlöslichen N.N'-Äthylendi-phthalimid heiß ab und dampft das Filtrat unter vermindertem Druck ein (Organic Syntheses, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 115). — Nadeln (aus Wasser). F: 82–83,5° (G., B. 20, 2226). — Zersetzt sich beim Erhitzen im Kohlendioxid-Strom unter Bromwasserstoff-Entwicklung und Bildung von Phthalimid und N-Äthyl-phthalimid (G., B. 24, 1119). Wird beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 180–200° in Phthalsäure und β-Brom-äthylamin gespalten (G., B. 21, 567). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 200° bis 220° entstehen Phthalsäure und β-Amino-äthylalkohol (G., B. 21, 569). N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid liefert mit alkoh. Kalilauge bei 0° N-[β-Brom-äthyl]-phthalamidsäure (G., B. 28, 2398). Gibt beim Behandeln mit wäsr. Kalilauge die Verbindung $C_8H_7 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4298), die bei der Destillation oder beim Kochen mit Wasser N-[β-Oxy-äthyl]-phthalimid liefert (G., B. 21, 571; 28, 2398). Gibt bei der Einw. von alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid und Bis-[β-phthalimido-äthyl]-sulfid (G., B. 22, 1138; 24, 1110). Beim Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid bei 140–150° erhält man Tris-[β-phthalimido-äthyl]-amin (RISTENPART, B. 29, 2530). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak entsteht N-[β-Oxy-äthyl]-phthalimid (R.). Bei 14-tägiger Einw. von Methylamin in wäsrig-alkoholischer Lösung entsteht N-Methyl-phthalimid (R.). Mit Äthylamin in wäsrig-alkoholischer Lösung liefert N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid in der Kälte N-Äthyl-N'-[β-brom-äthyl]-phthalimid, beim Erwärmen N-Äthyl-N'-vinyl-phthalimid und N-[β-Oxy-äthyl]-phthalimid (R., B. 29, 2528, 2529). Beim Erhitzen mit Diäthylamin im Rohr auf 100° entsteht N-[β-Diäthylamino-äthyl]-phthalimid, das beim Kochen mit Salzsäure in N.N-Diäthyl-äthylendiamin und Phthalsäure gespalten wird; beim Kochen mit Diäthylamin und Alkohol und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 150° entsteht N-[β-Oxy-äthyl]-phthalimid (R., B. 29, 2526, 2528). Beim Erhitzen mit Anilin auf 150° bis 180° erhält man N-[β-Anilino-äthyl]-phthalimid und Bis-[β-phthalimido-äthyl]-anilin (G., B. 22, 2224). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 589.

N-[β-Jod-äthyl]-phthalimid $C_{11}H_9O_2NI = C_8H_7O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2I$. B. Durch Umsetzung von N-[β-Chlor-äthyl]-phthalimid mit Kaliumjodid in alkoh. Lösung (BAYNE & Co., D. R. P. 164510; C. 1905 II, 1754; F.W. 8, 922). — F: 99–100° (GABRIEL, B. 52 [1920], 1989 Anm.). — Verbindung mit Hexamethylentetramin s. Bd. I, S. 589.

N-Propyl-phthalimid $C_{11}H_{11}O_2N = C_8H_7O_2N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit Propylbromid auf 150–160° (GABRIEL, B. 24, 3105). Durch Eindampfen einer wäsr. Lösung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid und 1 Mol Propylamin und Destillation des entstandenen sauren phthalsäuren Propylamins (SACHS, B. 31, 1228). — Säulen oder Platten (aus Alkohol). F: 66° (G.). Kp_{760} : 282–283° (G.); Kp_{760} : 296,9° (korr.) (S.).

N-[γ-Chlor-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{11}O_2NCl = C_8H_7O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$. B. Bei der Destillation des Hydrochlorids der Verbindung $C_8H_7 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH}_2$ (Syst. No. 4298) im Vakuum oder bei längerem Erhitzen auf 100° (GABRIEL, B. 38, 2396). — Prismen (aus Petroläther). F: 67–68°.

N-[β,γ-Dichlor-propyl]-phthalimid $C_{11}H_9O_2NCl_2 = C_8H_5O_2N \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$. B. Durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von N-Allyl-phthalimid in Chloroform (NEUMANN, B. 23, 1000). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93°.

N-[β-Brom-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{11}O_2NBr = C_8H_7O_2N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2$. B. Aus N-Allyl-phthalimid und konz. Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur (SEITZ, B. 24, 2627). — Kristalle (aus Methanol). F: 105° (S.). — Gibt bei der Einw. von alkoh. Kalilauge unter Eiskühlung N-[β-Brom-propyl]-phthalamidsäure, beim Kochen mit alkoh. Kalilauge N-[β-Oxy-propyl]-phthalimid (MENDELSSOHN-BARTHOLODY, B. 40, 4400). Liefert beim Erhitzen mit Anilin Phthalanil und wenig N-[β-Anilino-propyl]-phthalimid (S., B. 24, 2629).

N-[γ-Brom-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{11}O_2NBr = C_8H_7O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. B. Durch Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit einem großen Überschuß von Trimethylbromid auf 170° (GABRIEL, WEINER, B. 21, 2671). Aus N-[γ-Brom-propyl]-phthalamidsäure beim Erwärmen mit konz. Bromwasserstoffsäure (D: 1,49), neben anderen Produkten (G., B.

38, 2393). Bei der Einw. von Bromäthan auf N-[γ -Phthalimido-propyl]-piperidin, neben anderen Produkten (v. BRAUN, B. 42, 2052). — Nadeln (aus Ligroin). F: 72–73° (G., W.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Ligroin, leicht in warmem Alkohol und Äther (G., W.). — Beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 180–200° entsteht γ -Brom-propylamin-hydrobromid (G., W.). N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid wird durch Schwefelsäure bei 200° in Phthalsäure, γ -Amino-propylalkohol und Bromwasserstoff gespalten (G., W.). Löst sich durch wäßrige bezw. alkoholische Kalilauge je nach den Reaktionsbedingungen in die Verbindung $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_2 \\ \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}_3$ (Syst. No. 4298), N-[γ -Brom-propyl]-phthalamid-säure oder Phthalsäure-mono-[γ -amino-propylester] überführen (G., LAUER, B. 23, 87; G., B. 38, 633, 2389). Gibt mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol N-[γ -Mercapto-propyl]-phthalimid (G., LAU.; LEHMANN, B. 27, 2174), mit Kaliumrhodanid in Alkohol N-[γ -Rhodan-propyl]-phthalimid (G., LAU.).

N-[β - γ -Dibrom-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$. B. Aus N-Allyl-phthalimid und Brom in Chloroform oder Alkohol (NEUMANN, B. 23, 1000). — Säulen. F: 113–114°.

N-[γ -Jod-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2NI = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHI$. B. Aus N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid und Natriumjodid in siedendem Alkohol (FRÄNKEL, B. 30, 2506). Beim Erhitzen von N-[γ -p-Toluidino-propyl]-phthalimid mit Methyljodid auf 125° (FR., B. 30, 2504). — Tafeln (aus Alkohol). F: 88° (FR.). Färbt sich nach einiger Zeit gelb (FR.). — Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Phthalsäure und γ -Jod-propylamin gespalten (FR.). Gibt beim Erhitzen mit Silbernitrit und Äther auf 100° N-[γ -Nitro-propyl]-phthalimid (GABRIEL, B. 38, 1692).

N-[γ -Nitro-propyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$. B. Beim Erhitzen von N-[γ -Jod-propyl]-phthalimid mit Silbernitrit und absol. Äther auf 100° (GABRIEL, B. 38, 1692). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83–84°. Destilliert im Vakuum unzersetzt. — Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130–140° in Phthalsäure, β -Alanin und Hydroxylamin gespalten.

N-Isopropyl-phthalimid $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Phthalimid-Kalium und Isopropylbromid bei 190° (GABRIEL, B. 24, 3106). Durch Eindampfen einer wäßr. Lösung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid und 1 Mol Isopropylamin und Destillation des entstandenen sauren phthalsäuren Isopropylamins (SACHS, B. 31, 1228). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85° (G.). Kp₇₆₄: 272–273° (G.); Kp₇₆₁: 286° (korr.) (S.).

N-Butyl-phthalimid $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Durch Eindampfen einer wäßr. Lösung von 1 Mol Phthalsäureanhydrid und 1 Mol Butylamin und Destillieren des entstandenen sauren phthalsäuren Butylamins (SACHS, B. 31, 1228). — Kp₇₈₈: 311,8° (korr.).

N-[δ -Brom-butyl]-phthalimid $C_{13}H_{11}O_2NBr = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. B. Aus N-[δ -Phenoxy-butyl]-phthalimid durch Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° (GABRIEL, MAASS, B. 32, 1269; G., B. 42, 1253). — Nadeln (aus Ligroin). F: 80,5°.

N-[δ -Jod-butyl]-phthalimid $C_{13}H_{11}O_2NI = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHI$. B. Durch Kochen von N-[δ -Phenoxy-butyl]-phthalimid mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° (GABRIEL, B. 42, 1253 Anm. 2). — Nadeln (aus Äther). F: 88–89,5°.

N-Isobutyl-phthalimid $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Aus Phthalimid-Kalium und Isobutylbromid bei 210° (NEUMANN, B. 23, 999). In geringer Menge aus 2-Cyanbenzylchlorid und Isobutylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung, neben Isobutyl-[2-cyanbenzyl]-amin (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 109). — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 93° (N.), 92–93° (F., W.). Kp: 293–295° (N.).

N-[ϵ -Chlor-n-amyl]-phthalimid $C_{14}H_{15}O_2NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Cl$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit Pentamethylenchlorid auf ca. 180° (GABRIEL, B. 42, 4051). — Wurde nicht ganz rein erhalten. F: 30–31°.

N-[ϵ -Brom-n-amyl]-phthalimid $C_{14}H_{15}O_2NBr = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2Br$. B. Aus N-[ϵ -Phenoxy-n-amyl]-phthalimid durch Einw. von rauchender Bromwasserstoffsäure bei 100° (MANASSÉ, B. 35, 1368). — Nadeln (aus Ligroin). F: 61°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

N-[ϵ -Jod-n-amyl]-phthalimid $C_{14}H_{15}O_2NI = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CHI$. B. Aus N-[ϵ -Chlor-n-amyl]-phthalimid und Natriumjodid in siedendem Alkohol (GABRIEL, B. 42, 4052). — Krystalle (aus Alkohol oder Amylalkohol). F: 75–76°.

N-[β -Methyl-butyl]-phthalimid, N-[d-Amyl]-phthalimid $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. B. Aus Phthalimid-Kalium und rechtehdrehendem β -Methyl-butylbromid im Rohr bei 200° (MARCKWALD, B. 37, 1047). — F: 23°. Kp: 303°. D₄: 1,093. $[\alpha]_D^{25}$: +7,53°.

N-Isoamyl-phthalimid $C_{11}H_{19}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit Isoamylbromid auf 200° (NEUMANN, B. 23, 998). — Krystalle. F: $12,5^\circ$ (MARCKWALD, B. 37, 1047). Kp: $307-308^\circ$ (N.).

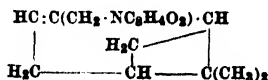
N-n-Octyl-phthalimid $C_{18}H_{31}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$. B. Durch Erhitzen von Phthalimid-Kalium und 1-Jod-octan auf 220° (MUGDAN, A. 298, 145). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: $48-49^\circ$. Kp₃₀: ca. 216° .

N-Allyl-phthalimid $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid mit Allylsenöl (KAY, B. 26, 2350; MOINE, J. 1896, 558). Durch Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit Allylbromid auf 150° (NEUMANN, B. 23, 999). — Tafeln. F: $70-71^\circ$ (WALLACH, KAMENSKI, B. 14, 171). Kp: 295° (N.); Kp₁₄: 178° bis 180° (KAY). — Liefert mit konz. Bromwasserstoffsäure bei Zimmertemperatur N-[β -Brompropyl]-phthalimid (SEITZ, B. 24, 2627). Beim Einleiten nitroser Gase in eine gekühlte Lösung in Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Essigsäure entsteht eine Verbindung $C_{11}H_{15}O_2N_2$ (s. u.) (N.).

Verbindung $C_{11}H_{15}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5(NO_2) \cdot OH$ oder $C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \cdot O \cdot NO_2$. B. Beim Einleiten nitroser Gase in eine gekühlte Lösung von N-Allyl-phthalimid in Benzol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Essigsäure (NEUMANN, B. 23, 1000). — Blättchen. F: $172-173^\circ$.

Phthalimidopinen $C_{11}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

B. Aus Aminopinen und Phthalsäureanhydrid bei 170° (PESCI, G. 21 I, 1). — Tafeln (aus Ligroin). F: $99-100^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. $[\alpha]_D^{20}$: $-35,4^\circ$ (Äther; $c = 6$). — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge [2-Carboxy-benzoyl]-aminopinen.



N-Phenyl-phthalimid, Phthalanil $C_{11}H_9O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid und Anilin (LAURENT, GERHARDT, A. ch. [3] 24, 188; A. 68, 33; DOEBNER, A. 210, 267). Aus Phthalsäure und Anilin in Eisessig (ZINCKE, COOKSEY, A. 255, 375; TINGLE, CRAM, Am. 37, 598). Aus saurem phthalsaurem Anilin bei raschem Erhitzen auf $160-200^\circ$ (GRAEBE, B. 29, 2804), beim Kochen oder mehrtägigen Aufbewahren einer wäßr. Lösung (MICHAEL, PALMER, Am. 9, 202). Beim Erhitzen von Natriumphthalat mit 2 Mol Anilin-hydrochlorid im Rohr auf 200° (DUNLAP, CUMMER, Am. Soc. 25, 618). Phthalanil entsteht auch beim Erhitzen von Phthalsäure mit Phenylisocyanat auf ca. 200° oder von Phthalsäureanhydrid mit N,N'-Diphenyl-harnstoff im Rohr auf $150-160^\circ$ (HALLEB, C. r. 114, 1326). Durch Erhitzen von Thio-carbanilid mit Phthalsäure auf 170° (DAINS, Am. Soc. 22, 187) oder mit Phthalsäureanhydrid auf $170-175^\circ$ (DUNLAP, Am. 18, 338). Aus je 1 Mol Anilin und Phthalsäurediäthylester bei Gegenwart von Natrium in der Wärme (HJELT, Öf. Fi. 29, 163; J. 1887, 1536). Beim Erwärmen von Phthalsäure-diphenylester, -di-p-tolyester oder -bis-[2-methoxy-4-allyl-phenylester] mit Anilin auf 100° (Rogow, Z. 29, 196; B. 30, 1796). Neben viel Phthalanilid bei der Einw. von 3 Mol Anilin auf 1 Mol Phthalylechlorid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur (DUNLAP, CUMMER, Am. Soc. 25, 615; vgl. KUHARA, FUKUI, Am. 26, 455). Phthalanil entsteht aus N-Phenyl-phthalamidsäure beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (LAU, G.; DUNLAP, Am. 18, 338; TINGLE, ROLKER, Am. Soc. 30, 1886), bei $3/4$ -stündigem Erhitzen auf 100° (T., R.) oder beim Erwärmen mit Alkohol (T., R.), mit Anilin (T., CRAM, Am. 37, 601, 602; T., LOVELACE, Am. 38, 648), Äthylanilin, Pyridin oder Chinolin (T., R.; T., L.). Beim Kochen von Phthalanilid mit 95%iger Essigsäure (Rogow, B. 30, 1443). Aus N,N-Diisobutyl-phthalamidsäure und Anilin bei 65° (T., BRENTON, Am. Soc. 31, 1162). Aus N,N-Diphenyl-phthalamidsäure bei der Einw. von Anilin auf dem Wasserbad (T., Br., Am. Soc. 31, 1163). Beim Erwärmen verschiedener N-Aryl-phthalamidsäuren mit Anilin (T., R.). Aus 3-Phenyliminophthalid (Bd. XVII, S. 481) beim Erhitzen über 240° (HOOGHEWERFF, VAN DORP, R. 21, 341 Anm. 2) bzw. auf 250° (VAN DER MEULEN, R. 15, 287). Bei der Oxydation von N-Phenyl-phthalimid mit Chromtrioxyd in Eisessig (HESSERT, B. 11, 239). Beim Erhitzen von Phthalimid mit Anilin (PRUTTI, B. 16, 1322; G. 13, 341). Beim Erhitzen von 2-phthalimido-benzoesaurem Silber (GABRIEL, B. 11, 2261) oder von 3-Phthalimido-benzoesäure (PRUTTI, B. 16, 1319; G. 13, 329). Bei der Oxydation von [2-Cyan-benzyl]-anilin mit Kaliumpermanganat in Aceton (LANDSBERGER, B. 31, 2884).

Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (LAURENT, GERHARDT, A. ch. [3] 24, 188; A. 68, 34; ZINCKE, COOKSEY, A. 255, 375), 205° (DOEBNER, A. 210, 267), 208° (VAN DER MEULEN, R.

15, 287 Anm.). Sublimierbar (L., G.). Unlöslich in Wasser (L., G.). Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1579,1 kcal/Mol (STOHMANN, HAUSSMANN, *J. pr.* [2] 55, 265). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und alkoholisch-wässriger Salzsäure N-Phenyl-phthalimidin (S. 286) (GRAEBE, PICTET, *A.* 247, 306). Phthalanil wird durch trocknes Ammoniak auch beim Erhitzen nicht verändert (PIUTTI, *B.* 16, 1322); beim Kochen mit wässrig-alkoholischem Ammoniak (L., G., *A. ch.* [3] 24, 190; *A.* 68, 34) oder mit Barytwasser (KUCHARA, FUKUI, *Am.* 26, 457) oder beim Behandeln mit alkoh. Alkali (ZINCKE, COOKSEY, *A.* 255, 375) entsteht N-Phenyl-phthalamidsäure. Beim Schmelzen mit Ätzkali liefert Phthalanil Anilin (L., G.). Phthalanil gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure allein sowie bei der Nitrierung in Gegenwart von Oxalsäure N-[4-Nitro-phenyl]-phthalimid und andere Produkte (TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* 30, 1592); Nitrierung unter anderen Bedingungen: T., BL. Liefert in Gegenwart von Magnesium mit Methylbromid in Äther 2-Phenyl-3-oxy-3-methyl-phthalimidin (Bd. XII, S. 523), analog mit Äthylbromid 2-Phenyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin (Bd. XII, S. 523) (BÉIS, *C. r.* 143, 431); mit Brombenzol und Magnesium entsteht außer 3-Oxy-2,3-diphenyl-phthalimidin (Bd. XII, S. 524) 1,2-Dibenzoyl-benzol (B.).

N-Phenyl-phthalisoimid, Phthalisoanil $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(N \cdot C_6H_5) \diagup \end{array} O$ s. Bd. XVII, S. 481.

N-[4-Chlor-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_2NCl = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Durch Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Chlor-anilin (GABRIEL, *B.* 11, 2260). Aus N-[4-Chlor-phenyl]-phthalamidsäure durch Einw. von Anilin oder Pyridin bei 65° oder von β -Naphthylamin bei 100° (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* 31, 1161). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 194—195° (G.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther (G.).

N-[4-Brom-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_2NBr = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Verschmelzen von Phthalsäureanhydrid und 4-Brom-anilin (GABRIEL, *B.* 11, 2261). — Nadeln und Schuppen (aus Alkohol). *F.*: 203—204°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwerer in Äther.

N-[4-Jod-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_2NI = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 227—228° (GABRIEL, *B.* 11, 2261). Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Äther.

N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_4N_3 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von o-Nitranilin mit überschüssigem Phthalylchlorid (PAWLEWSKI, *B.* 28, 1120). Aus N-[2-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure durch Erhitzen auf 180° (ASCHAN, *Öf. Fi.* 29, 152). Durch Verschmelzen von Phthalsäureanhydrid und o-Nitranilin (*A.*, *Öf. Fi.* 29, 149) in Gegenwart von Natriumacetat (RUPE, THIESS, *B.* 42, 4289; vgl. BISTRZYCKI, LECCO, *Helv.* 4 [1921, 428 Anm. 2). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). *F.*: 202—203° (R., TH.), 200—203° (P.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin, schwer in Alkohol, ziemlich leicht in siedendem Eisessig (A.). — Läßt sich durch Eisen in essigsaurer Lösung je nach den Bedingungen zu N-[2-Amino-phenyl]-phthalimid (R. MEYER, J. MAIER, *A.* 327, 50) oder zu 1(CO).2-Benzoyl-benzimidazol (Syst. No. 3573) und 2-[2-Carboxy-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3650) (R., TH.) reduzieren. 2-[2-Carboxy-phenyl]-benzimidazol erhält man auch bei der Reduktion mit $Na_2S_2O_4$ in essigsaurer Lösung (R., TH.). In Aceton wird N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid durch $Na_2S_2O_4$ -Lösung zu N-[2-Amino-phenyl]-phthalimid reduziert (R., TH., *B.* 42, 4303). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man o-Phenylendiamin und Phthalsäure (A.). N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid wird durch siedendes Wasser in o-Nitranilin und Phthalsäure gespalten (M., M., *A.* 327, 55); Geschwindigkeit dieser Reaktion: M., M. Liefert bei der Einw. von schwacher alkoholischer Kalilauge (A.) oder beim Behandeln mit warmer Soda-Lösung (M., M.) N-[2-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure, beim Kochen mit verdünnten wässrigen Alkalien o-Nitranilin und Phthalsäure (A.). Ist gegen siedende verdünnte Säuren beständig (A.).

N-[3-Nitro-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_4N_3 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Kochen von Phthalylchlorid mit 3-Nitro-anilin (PAWLEWSKI, *B.* 28, 1119; vgl. DOBREFF, *B.* 28, 941). Durch Verschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit 3-Nitro-anilin (GABRIEL, *B.* 11, 2261). Beim Erwärmen von Phthalylchlorid mit 3,3'-Dinitro-diazoaminobenzol (P., *B.* 27, 3430). Beim Schmelzen der N-[3-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure (R. MEYER, LÜDERS, *A.* 415 [1918, 49) oder ihrer Salze mit Aminen (TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* 31, 1159; vgl. T., ROLKER, *Am. Soc.* 30, 1889). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 242—243° (G.), 242—244° (P.). Schwer löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol (G.). — Läßt sich durch Eisen in essigsaurer Lösung zu N-[3-Amino-phenyl]-phthalimid reduzieren (R. MEYER, J. MAIER, *A.* 327, 51). Wird durch siedendes Wasser in 3-Nitro-anilin und Phthalsäure gespalten; Geschwindigkeit dieser Reaktion: M., M., *A.* 327, 57. Liefert beim Behandeln mit warmer Soda-Lösung (M., M.) oder 10%iger Natronlauge (T., ROLKER, *Am. Soc.* 30, 1889) N-[3-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure.

N-[4-Nitro-phenyl]-phthalimid ($C_{11}H_8O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$). *B.* Beim Kochen von Phthalylchlorid mit 4-Nitro-anilin (PAWLEWSKI, *B.* 28, 1119; vgl. DOBRZEF, *B.* 28, 940; SHERKILL, SCHAEFFER, SHOYER, *Am. Soc.* 50 [1928], 482). Beim Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Nitro-anilin (R. MEYER, J. MATER, *A.* 327, 53). Beim Erwärmen von Phthalylchlorid mit 4,4'-Dinitro-diazoaminobenzol (P., *B.* 27, 3430). Aus Phthalanil bei der Nitrierung mit Salpetersäure allein oder in Gegenwart von Oxalsäure (TINGLE, BLANCK, *Am. Soc.* 30, 1592) oder bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure (LESSER, D. R. P. 141893; *C.* 1903 I, 1325; *Frdl.* 7, 64; vgl. T., B.). — Krystalle (aus Essigsäure). *F.*: 264–266° (T., B.), 262–264° (P.). Fast unlöslich in kochendem Alkohol, Eisessig und Xylol (P.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisen in essigsaurer Lösung N-[4-Amino-phenyl]-phthalimid (M., M.). Gibt beim Behandeln mit warmer Soda-Lösung (M., M.) oder 10%iger Natronlauge (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* 30, 1891) N-[4-Nitro-phenyl]-phthalamidsäure. Beim Erhitzen mit Anilin unter Druck auf 170–180° erhält man Phthalanil und 4-Nitro-anilin (LESSER).

N-[2.4.6-Trinitro-phenyl]-phthalimid, **N-Pikryl-phthalimid** $C_{14}H_5O_6N_4 = C_6H_2O_3N \cdot C_6H_3(NO_2)_3$. *B.* Beim Erwärmen von Phthalimid-Kalium mit Pikrylchlorid (SCHMIDT, *B.* 22, 3257). Aus 2.4.6-Trinitro-anilin und Phthalylchlorid bei 160° (ROUFFAER, *R.* 11, 275). — Monokline Prismen (aus Eisessig) (R.). *F.*: 250° (SCH.).

2-Phenyl-3-oxo-1-phenylimino-isoindolin, **2-Phenyl-3-phenylimino-phthalimidin**, **Monoanil des Phthalidians**, **Phthaldianil** $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{N} \cdot C_6H_5 \end{array} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5$ s. bei Phthalylchlorid, Bd. IX, S. 808; zur Konstitution vgl. a. REISSERT, HOLLE, *B.* 44 [1911], 3037.

N-o-Tolyl-phthalimid $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Phthalylchlorid mit o-Toluidin (KUHARA, *Am.* 9, 52). Durch Verschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit o-Toluidin (FROELICH, *B.* 17, 2679; STAEDL, *A.* 225, 385; PIUTTI, *A.* 227, 206). Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit N,N'-Di-o-tolyl-harnstoff auf 200° (HALLER, *C. r.* 114, 1327). Aus N-o-Tolyl-phthalamidsäure beim Erwärmen in Benzol mit Pyridin oder Chinolin auf 65° oder mit o-Toluidin auf 100° (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* 30, 1887). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 180° (Str.), 182° (Fr.; K.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Eisessig (Fr.). — Beim Nitrieren entstehen zwei Mononitroderivate, die beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° 6-Nitro-2-amino-toluol und 4-Nitro-2-amino-toluol liefern (Str.). Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge N-o-Tolyl-phthalamidsäure (T., R.).

N-[5-Nitro-2-methyl-phenyl]-phthalimid $C_{15}H_{11}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Nitro-2-amino-toluol (GEIGY & Co., D. R. P. 126964; *C.* 1902 I, 152; *Frdl.* 6, 757). — *F.*: 232°. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure N-[5-Amino-2-methyl-phenyl]-phthalimid.

N-m-Tolyl-phthalimid $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit m-Toluidin (FROELICH, *B.* 17, 2679). In geringer Menge aus N-m-Tolyl-phthalamidsäure beim Erwärmen mit Alkohol auf 100° oder mit Pyridin oder Chinolin auf 65° (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* 30, 1887). — *F.*: 170–172° (T., R.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Eisessig (Fr.). — Liefert mit 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbad N-m-Tolyl-phthalamidsäure (T., R.).

N-p-Tolyl-phthalimid $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäure mit p-Toluidin (MICHAEL, *B.* 10, 579). Aus N-p-Tolyl-phthalamidsäure beim Kochen mit konz. Essigsäure (ABATI, GALLO, *C.* 1907 I, 246; *G.* 36 II, 821), beim Erwärmen mit p-Toluidin, Alkohol oder Nitrobenzol auf 100°, mit Pyridin, Chinolin oder Äthyl-anilin auf 65° (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* 30, 1888) oder in Benzol mit Diphenylamin (T., R.) oder Benzylamin auf dem Wasserbad (T., BRENTON, *Am. Soc.* 31, 1160). Beim Kochen von 3-Phthalimido-benzoesäure mit p-Toluidin (PIUTTI, *B.* 16, 1320; *G.* 13, 331). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 201–202° (P.), 204° (FROELICH, *B.* 17, 2679). Sublimierbar (M.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol (M.). — Wird von Kaliumpermanganat zu N-[4-Carboxy-phenyl]-phthalamidsäure oxydiert (M.). Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Natronlauge (T., R.), alkoh. Kalilauge oder alkoh. Ammoniak (Fr.) N-p-Tolyl-phthalamidsäure. Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf 170–180° hauptsächlich 6-Phthalimido-3-methyl-benzophenon (S. 480) neben wenig (nicht rein isoliertem) 5-Phthalimido-2-methyl-benzophenon, das beim Erhitzen mit Eisessig-Salzsäure im Rohr auf 150–160° 5-Amino-2-methyl-benzophenon gibt (Fr.; HANSCHKE, *B.* 32, 2022, 2029).

N-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-phthalimid $C_{15}H_{11}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2-Nitro-4-amino-toluol auf ca. 150° (GEIGY & Co., D. R. P. 126964; *C.* 1902 I, 152; *Frdl.* 6, 757). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 232°. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure N-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-phthalimid.

N-Benzyl-phthalimid $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_5O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalimid-Kalium und Benzylchlorid auf 180° (GABRIEL, *B.* 20, 2227). Aus N-Oxymethyl-phthalimid und Benzol in Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,78) unter Kühlung (TSCHERNIAC, *D. R. P.* 134979; *C.* 1902 II, 1084; *Frdl.* 6, 144). Durch Oxydation von Benzyl-isochinoliniumchlorid mit Kaliumpermanganat bei ca. 60° (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 679). — Nadeln (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (JAEGER, *Z. Kr.* 40, 372; *Groth, Ch. Kr.* 5, 228). *F:* 115° bis 116° (GA.). *D*₁₅: 1,343 (J.). — Wird von rauchender Salzsäure bei 200° (GA.) oder durch siedende Kalilauge (Go.) in Phthalsäure und Benzylamin gespalten.

N-Benzyl-phthalisoimid $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} \text{O}$ s. Bd. XVII, S. 482.

N-[3,5-Dibrom-benzyl]-phthalimid $C_{15}H_9O_2NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3,5-Dibrom-benzylbromid mit Phthalimid-Kalium auf 140° (WHEELER, CLAPP, *Am.* 40, 348). — Prismen (aus Alkohol). *F:* 185° .

N-[3-Nitro-benzyl]-phthalimid $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Phthalimid-Kalium und 2-Nitro-benzylchlorid bei $36-48$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* 20, 2227; 36, 807 Anm.), beim Erhitzen in Gegenwart von Benzoylcyanid zuerst auf 100° , schließlich auf 180° (G., JANSEN, *B.* 24, 3092), bei $\frac{1}{3}-\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen in Gegenwart von Kochsalz auf $140-170^\circ$ (WOLFF, *B.* 25, 3031) oder beim Kochen in Alkohol (BROCK, *J. pr.* [2] 47, 398). — Prismen (aus Eisessig). *F:* $217,5-219^\circ$; schwer löslich in siedendem Eisessig, sehr schwer in heißem Alkohol (G., *B.* 20, 2228). — Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen (GABRIEL, bei HAFNER, *B.* 23, 343). Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) (G., *B.* 20, 2228) oder mit Salzsäure (D: 1,19) und Eisessig (W.) auf 190° 2-Nitro-benzylamin und Phthalsäure.

N-[3-Nitro-benzyl]-phthalimid $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Phthalimid-Kalium und 3-Nitro-benzylchlorid bei 120° (GABRIEL, HENDESS, *B.* 20, 2869). Aus N-Oxymethyl-phthalimid und Nitrobenzol in Gegenwart von rauchender Schwefelsäure bei Zimmertemperatur oder von konz. Schwefelsäure bei 50° (TSCHERNIAC, *D. R. P.* 134979; *C.* 1902 II, 1084; *Frdl.* 6, 144). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 155° (G., HE.). Schwer löslich in Wasser (G., HE.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine Base vom Schmelzpunkt 118° (HAFNER, *B.* 23, 343). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200° entstehen Phthalsäure und 3-Nitro-benzylamin (G., HE.).

N-[4-Nitro-benzyl]-phthalimid $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Bei sehr vorsichtigem Erhitzen von p-Nitro-benzylchlorid mit Phthalimid-Kalium auf 130° (SALKOWSKI, *B.* 22, 2142). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). *F:* $174-175^\circ$ (S.). — Wird von Zinn und konz. Salzsäure zu N-[4-Amino-benzyl]-phthalimidin reduziert (HAFNER, *B.* 23, 341). Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf $190-200^\circ$ in 4-Nitro-benzylamin und Phthalsäure gespalten (S.).

N-o-Tolubenzyl-phthalimid, N-o-Xyl-yl-phthalimid $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von o-Xyl-ylbromid mit Phthalimid-Kalium auf 200° (STRASSMANN, *B.* 21, 576). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* $148-149^\circ$. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge N-o-Tolubenzyl-phthalamidsäure, beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf ca. 200° o-Tolubenzylamin.

N-[3-Chlormethyl-benzyl]-phthalimid $C_{16}H_{13}O_2NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$. *B.* Beim Erhitzen von o-Xyl-ylendichlorid mit Phthalimid-Kalium auf 200° (STRASSMANN, *B.* 21, 580). — Säulen (aus Alkohol). *F:* 140° . — Wird durch Salzsäure bei 200° in Phthalsäure und 2-Chlormethyl-benzylamin gespalten.

N-m-Tolubenzyl-phthalimid, N-m-Xyl-yl-phthalimid $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von m-Xyl-ylbromid und Phthalimid-Kalium auf $180-200^\circ$ (BRÄNNER, *B.* 21, 2700). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* $117-118^\circ$. Leicht löslich in Äther, Chloroform und in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit der berechneten Menge Natronlauge N-m-Tolubenzyl-phthalamidsäure. Wird durch konz. Salzsäure bei $180-200^\circ$ in Phthalsäure und m-Tolubenzylamin gespalten.

N-[4-Nitro-3-methyl-benzyl]-phthalimid $C_{16}H_{13}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus N-Oxymethyl-phthalimid und 2-Nitro-toluol in Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,84) bei 15° (TSCHERNIAC, *D. R. P.* 134979; *C.* 1902 II, 1084; *Frdl.* 6, 144). Aus Bis-phthalimidomethyl-äther und 2-Nitro-toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (TSCH., *D. R. P.* 134980; *C.* 1902 II, 1164; *Frdl.* 6, 145). — Krystalle (aus Alkohol). *F:* $155-156^\circ$. — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 120° entsteht 4-Nitro-3-methyl-benzylamin (Bd. XII, S. 1135).

N-[5(oder 6)-Nitro-2(oder 3)-methyl-benzyl]-phthalimid $C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Nitro-toluol und N-Oxymethyl-phthalimid in Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,84) (TSCHERNIAC, D. R. P. 134979; *C.* 1902 II, 1084; *Frdl.* 6, 144). — F: 175—176°.

N-p-Tolubensyl-phthalimid, N-p-Xylol-phthalimid $C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit p-Xylolbromid (LUSTIG, *B.* 26, 2987) oder p-Xylolchlorid (CURTIUS, *J. pr.* [2] 62, 111) auf 180—200°. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 120° (*C.*, SCHMIDT, *B.* 55 [1922], 1578). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig (*L.*). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge N-p-Tolubenzyl-phthalamidsäure (*L.*). Wird durch rauchende Salzsäure in Gegenwart von Eisessig bei 150—160° in Phthalsäure und p-Xylolamin gespalten (*L.*).

N-[x-Nitro-x-methyl-benzyl]-phthalimid $C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Nitro-toluol und N-Oxymethyl-phthalimid in Gegenwart von Schwefelsäure (D: 1,84) (TSCHERNIAC, D. R. P. 134979; *C.* 1902 II, 1084; *Frdl.* 6, 144). — F: 196—197°.

N-[β,γ-Dibrom-γ-phenyl-propyl]-phthalimid $C_{17}H_{15}O_2NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_6H_5$.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Neben der niedrigerschmelzenden Form durch Einw. von Brom auf N-Cinnamyl-phthalimid in Chloroform (POSNER, *B.* 26, 1862). — Nadeln (aus Eisessig). F: 165°.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* s. bei der höherschmelzenden Form. — Krystalle (aus Toluol + Ligroin). F: 117° (*P.*).

N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Pseudocumidin (FROEHLICH, *B.* 17, 1802). — Krystalle (aus Eisessig). F: 148°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, Benzol und warmem Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf 175—180° 6(oder 5)-Phthalimido-2.3.5(oder 2.3.6)-trimethyl-benzophenon (*S.* 480).

N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Mesidin mit Phthalsäureanhydrid (EISENBERG, *B.* 15, 1017). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Zerfällt bei der Destillation in Mesidin und Phthalsäureanhydrid. Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure in Eisessig N-[3-Nitro-2.4.6-trimethyl-phenyl]-phthalimid, bei der Einw. von rauchender Salpetersäure + konz. Schwefelsäure N-[3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-phenyl]-phthalimid.

N-[3-Nitro-2.4.6-trimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3)_3$. *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-phthalimid in Eisessig (EISENBERG, *B.* 15, 1018). — Gelbliche Prismen (aus Eisessig). F: 210°. Leicht löslich in Eisessig und in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge in 3-Nitro-2.4.6-trimethyl-anilin und Phthalsäure gespalten.

N-[3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-phenyl]-phthalimid $C_{17}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2(CH_3)_3$. *B.* Aus N-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-phthalimid durch Einw. von rauchender Salpetersäure + konz. Schwefelsäure (EISENBERG, *B.* 15, 1018). — Krystalle (aus Eisessig). F: 242°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig.

N-Mesityl-phthalimid $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_3$. *B.* Durch Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit ω-Brom-mesitylen auf 220—235° (LANDAU, *B.* 25, 3011). — Nadeln (aus Eisessig). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig, schwerer in Chloroform, Äther und Benzol. — Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge N-Mesityl-phthalamidsäure. Wird durch konz. Salzsäure im Rohr bei 190—200° in Mesitylamin und Phthalsäure gespalten.

N-[2-Methyl-4-isopropyl-phenyl]-phthalimid $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Methyl-4-isopropyl-anilin mit Phthalsäureanhydrid (KELBE, WARTH, *A.* 221, 169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, löslich in Alkohol und Äther.

N-[x-Nitro-2-methyl-4-isopropyl-phenyl]-phthalimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von kalter rauchender Salpetersäure auf N-[2-Methyl-4-isopropyl-phenyl]-phthalimid (KELBE, WARTH, *A.* 221, 169). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Unlöslich in Petroläther, löslich in Äther. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° in Phthalsäure und x-Nitro-2-methyl-4-isopropyl-anilin.

N-Cinnamyl-phthalimid $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalimid-Kalium und Cinnamylchlorid bei 160° (POSNER, *B.* 26, 1857). — Nadeln (aus Essigsäure).

F: 153°. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit warmer 10%iger Kalilauge N-Cinnamyl-phthalamidsäure. Bei der Einw. von Brom in Chloroform entstehen zwei Dibromide (S. 468).

N- α -Naphthyl-phthalimid $C_{18}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_{12}H_7$. B. Durch Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit α -Naphthylamin (PRUTTI, *G.* 15, 480; vgl. VANNI, *G.* 15, 346). Bei raschem Erhitzen von saurem phthalsäurem α -Naphthylamin auf 190° (GRAEBE, *B.* 29, 2804). Aus N- α -Naphthyl-phthalamidsäure beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (P.) oder beim Erwärmen mit Pyridin, Chinolin oder Äthylanilin in Alkohol auf 100° (TINGLE, ROLKER, *Am. Soc.* 30, 1892). Beim Erhitzen des Oximanhydrids der 2- α -Naphthoyl-benzoesäure $C_{10}H_7 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CO$

$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ (Syst. No. 4286) (Gr., *B.* 29, 827). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol + Essigsäure). F: 180—181° (P.). — Liefert bei der Behandlung mit alkoh. Kalilauge (P.) oder verd. Natronlauge (T., R., *Am. Soc.* 30, 1891) N- α -Naphthyl-phthalamidsäure.

N- β -Naphthyl-phthalimid $C_{18}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_{12}H_7$. B. Durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit β -Naphthylamin (PRUTTI, *G.* 15, 480). Aus N- β -Naphthyl-phthalamidsäure durch Erhitzen auf 200° (P.) sowie beim Erwärmen mit Pyridin oder Chinolin auf 100° (TINGLE, LOVELEIGH, *Am.* 38, 649; vgl. a. T., ROLKER, *Am. Soc.* 30, 1893). Beim Erhitzen von N,N-Diisobutyl-phthalamidsäure mit β -Naphthylamin in Benzol auf dem Wasserbad (T., BRENTON, *Am. Soc.* 31, 1162). — Nadeln (aus Eisessig). F: 216° (P.). — Liefert beim Behandeln mit wäßriger (P.) oder alkoholischer (T., L.) Kalilauge N- β -Naphthyl-phthalamidsäure.

N-[2-Benzyl-phenyl]-phthalimid, 2-Phthalimido-diphenylmethan $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2-Amino-diphenylmethan auf 200° (O. FISCHER, SCHMIDT, *B.* 27, 2786). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

b) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen sowie isocyclischen Dioxo-Verbindungen.

N-[β -Oxy-äthyl]-phthalimid, β -Phthalimido-äthylalkohol $C_{10}H_9O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Man erwärmt N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid mit Kalilauge auf dem Wasserbad, neutralisiert mit Salzsäure, dampft die Lösung ein und erhitzt den Rückstand auf 130—150° (GABRIEL, *B.* 21, 571). Aus N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid bei Einw. von Ammoniak in Alkohol, beim Eindampfen mit alkoholisch-wäßriger Äthylamin-Lösung auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Diäthylamin in Alkohol, Eindampfen der Lösung und Erhitzen des Rückstandes auf 150° (RISTENPART, *B.* 29, 2528). Aus der Verbindung $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$ durch Destillation im Vakuum oder Kochen mit Wasser (G., *B.* 38, 2400, 2402). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). F: 126—127°; schwer löslich in Wasser; unlöslich in Ammoniak; löst sich allmählich in Alkalilauge (G., *B.* 21, 572). — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180—200° in Phthalsäure und β -Chlor-äthylamin (G., *B.* 21, 573).

N-[β -Phenoxy-äthyl]-phthalimid, [β -Phthalimido-äthyl]-phenyl-äther $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit [β -Brom-äthyl]-phenyl-äther auf 190—200° (SCHMIDT, *B.* 22, 3255). — Tafeln. F: 129—130°. Löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge N-[β -Phenoxy-äthyl]-phthalamidsäure.

N-[β -p-Kresoxy-äthyl]-phthalimid, [β -Phthalimido-äthyl]-p-tolyl-äther $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit [β -Brom-äthyl]-p-tolyl-äther auf ca. 220° (SCHREIBER, *B.* 24, 190). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 135°.

N-[β -(2,6-Dinitro-4-methyl-phenoxy)-äthyl]-phthalimid $C_{17}H_{13}O_7N_3 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CH_3$. B. Aus N-[β -p-Kresoxy-äthyl]-phthalimid und rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung (SCHREIBER, *B.* 24, 193). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 88°. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser Phthalsäure.

N-[β -(2,4-Dimethyl-phenoxy)-äthyl]-phthalimid, [β -Phthalimido-äthyl]-[2,4-dimethyl-phenyl]-äther $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit [β -Brom-äthyl]-[2,4-dimethyl-phenyl]-äther auf 230—240°

(SCHRADER, B. 29, 2399). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad N-[β-(2,4-Dimethyl-phenoxy)-äthyl]-phthalamidsäure (Bd. IX, S. 810). Beim Erhitzen mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 160° erhält man 2,4-Dimethyl-phenol und β-Chlor-äthylamin.

Bis-[β-phthalimido-äthyl]-äther, β,β'-Diphthalimido-diäthyläther $C_{20}H_{16}O_6N_2 = (C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit β,β'-Dijod-diäthyl-äther auf ca. 160° (GABRIEL, B. 38, 3413). — Rhomboeder (aus Alkohol). F: 156,5°. — Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 140° in Phthalsäure und β,β'-Diamino-diäthyläther gespalten.

N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid, β-Phthalimido-äthylmercaptan $C_{10}H_8O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$. B. Beim Erhitzen von N-[β-Brom-äthyl]-phthalimid mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung im Druckgefäß im Wasserbad (GABRIEL, B. 22, 1138; 24, 1111). — Blättchen (aus Methanol). F: 79—80° (G., B. 24, 1112). — Liefert bei Einw. von Jod oder Eisenchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad Bis-[β-phthalimido-äthyl]-disulfid (S. 471) (COLENTZ, G., B. 24, 1122). Liefert beim Kochen mit β-Chlor-äthylalkohol und Natriumäthylat-Lösung und Erwärmen des nicht rein isolierten [β-Oxy-äthyl]-[β-phthalimido-äthyl]-sulfids mit Phosphoroxchlorid bzw. Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad β-Chlor-β'-phthalimido-diäthylsulfid bzw. β-Brom-β'-phthalimido-diäthylsulfid (G., B. 24, 3100). Liefert beim Erwärmen mit Methylenchlorid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad Bis-[β-phthalimido-äthylmercaptan]-methan (MICHELS, B. 25, 3055).

[β-Chlor-äthyl]-[β-phthalimido-äthyl]-sulfid, β-Chlor-β'-phthalimido-diäthylsulfid $C_{12}H_8O_2NClS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$. B. Beim Kochen von N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid mit β-Chlor-äthylalkohol und Natriumäthylat-Lösung und Erwärmen des nicht rein isolierten [β-Oxy-äthyl]-[β-phthalimido-äthyl]-sulfids mit Phosphoroxchlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 24, 3098). — Nadeln (aus Alkohol oder Methanol). F: 76—77°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und siedendem Ligroin.

[β-Brom-äthyl]-[β-phthalimido-äthyl]-sulfid, β-Brom-β'-phthalimido-diäthylsulfid $C_{12}H_8O_2NBrS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br$. B. Beim Kochen von N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid mit β-Brom-äthylalkohol und Natriumäthylat-Lösung und Erwärmen des nicht rein isolierten [β-Oxy-äthyl]-[β-phthalimido-äthyl]-sulfids mit Phosphorpentabromid auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 24, 3100). — Nadeln (aus Ligroin). F: 89—90°. Leicht löslich in warmem Methanol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Essigester.

[β-Phthalimido-äthyl]-benzyl-sulfid $C_{11}H_{10}O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus N-[β-Mercapto-äthyl]-phthalimid und Benzylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (MICHELS, B. 25, 3049). — Blättchen (aus Methanol). F: 76—78°. — Gibt beim Lösen in 10%iger Kalilauge N-[β-Benzylthio-äthyl]-phthalamidsäure (Bd. IX, S. 810).

[β-Phthalimido-äthyl]-benzyl-sulfoxyd $C_{11}H_{10}O_3NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Bei gelindem Erwärmen von [β-Phthalimido-äthyl]-benzyl-sulfid mit Bromwasser und Alkohol (MICHELS, B. 25, 3052). — Tafeln. F: 143—145°.

[β-Phthalimido-äthyl]-benzyl-sulfon $C_{11}H_{10}O_4NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von [β-Phthalimido-äthyl]-benzyl-sulfid mit Chromtrioxyd in verd. Essigsäure (M., B. 25, 3052). — Blättchen (aus Alkohol). F: 137—139°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

Bis-[β-phthalimido-äthylmercaptan]-methan, Formaldehyd-bis-[β-phthalimido-äthyl]-mercaptan $C_{21}H_{16}O_4N_2S_2 = (C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)_2CH_2$. B. Beim Erwärmen von β-Phthalimido-äthylmercaptan mit Methylenchlorid und Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad (MICHELS, B. 25, 3055). — Kristalle (aus Eisessig). F: 133—134°. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) auf 180° Methylen-bis-[β-amino-äthylsulfid].

β,β-Bis-[β-phthalimido-äthylmercaptan]-propan, Aceton-bis-[β-phthalimido-äthyl]-mercaptol $C_{20}H_{16}O_4N_2S_2 = (C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)_2C(CH_3)_2$. B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von β-Phthalimido-äthylmercaptan und Aceton (MANASSE, B. 25, 1373) oder in eine Eisessig-Lösung der Komponenten (MICHELS, B. 25, 3054). — Tafeln (aus Eisessig). F: 141—143°; ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig (M.).

β,β-Bis-[β-phthalimido-äthylsulfon]-propan (Diphthalimidosulfonal) $C_{20}H_{16}O_6N_2S_2 = (C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2)_2C(CH_3)_2$. B. Bei der Oxydation von Aceton-bis-[β-phthalimido-äthyl]-mercaptol mit Kaliumpermanganat in Essigsäure (MANASSE, B.

35, 1373). — Blättchen (aus Eisessig). Schwer löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 150° Diaminosulfonal.

***o,o*-Bis-[β -phthalimido-äthylmercapto]-toluol, Benzaldehyd-bis-[β -phthalimido-äthyl]-mercaptal** $C_{27}H_{22}O_4N_2S_2 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S)_2CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von β -Phthalimido-äthylmercaptan und Benzaldehyd unter Erwärmen (MICHELS, *B.* 25, 3053). — Säulen (aus Eisessig). *F.*: 155—156°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge und Kochen des Reaktionsprodukts mit 25%iger Salzsäure Benzaldehyd-bis-[β -amino-äthyl]-mercaptal (Bd. VII, S. 269).

N-[β -Rhodan-äthyl]-phthalimid, β -Phthalimido-äthylrhodanid $C_{11}H_8O_2N_2S = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid mit Kaliumrhodanid in Alkohol unter Druck auf 100° (COBLENTZ, *B.* 24, 2131). — Krystalle. *F.*: 108°. — Beim Kochen mit verd. Kalilauge bildet sich Bis-[β -(2-carboxy-benzamino)-äthyl]-disulfid (Bd. IX, S. 810).

N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-[β -phthalimido-äthylester] $C_{18}H_{14}O_4N_2S_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus β -Phthalimido-äthylrhodanid und Thiobenzoesäure (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 26, 201). — Gelbe Nadeln. *F.*: 178—182°. Schwer löslich in Alkohol.

Dithiokohlensäure-[β -phthalimido-äthylester]-benzylester-benzimid $C_{25}H_{20}O_4N_2S_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid auf N-Benzoyl-dithiocarbamidsäure-[β -phthalimido-äthylester] in Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 26, 202). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 119—120°.

Bis-[β -phthalimido-äthyl]-sulfid, β,β' -Diphthalimido-diäthylsulfid $C_{20}H_{16}O_4N_2S = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Kochen von N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol (GABRIEL, *B.* 24, 1112). Beim Kochen von N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid mit N-[β -Mercapto-äthyl]-phthalimid in Natriumäthylat-Lösung (G., *B.* 24, 3098). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 128—129°; ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in heißem Eisessig (G., *B.* 24, 1113). — Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,25) (G., *B.* 24, 1115) oder mit Bromwasser und Eisessig (G., *B.* 24, 3100) Bis-[β -phthalimido-äthyl]-sulfoxyd. Beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Essigsäure auf dem Wasserbad bildet sich Bis-[β -phthalimido-äthyl]-sulfon (G., *B.* 24, 3102).

Bis-[β -phthalimido-äthyl]-sulfoxyd $C_{20}H_{16}O_5N_2S = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$. *B.* Beim Erwärmen von Bis-[β -phthalimido-äthyl]-sulfid mit Salpetersäure (D: 1,25) (GABRIEL, *B.* 24, 1115) oder mit Bromwasser und Eisessig (G., *B.* 24, 3100). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 191° (G., *B.* 24, 3101). Leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich schwer in siedendem Alkohol (G., *B.* 24, 1115). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Bis-[β -amino-äthyl]-sulfid, Bis-[β -amino-äthyl]-sulfoxyd, Taurin, Phthalsäure und Ammoniak (G., *B.* 24, 1115, 3101).

Bis-[β -phthalimido-äthyl]-sulfon $C_{20}H_{16}O_5N_2S = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Erwärmen von Bis-[β -phthalimido-äthyl]-sulfid mit Chromtrioxyd in Essigsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* 24, 3102). — Krystalle (aus Nitrobenzol). *F.*: 255—256°. Schwer löslich in siedendem Eisessig, sehr schwer in anderen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Bis-[β -(2-carboxy-benzamino)-äthyl]-sulfon (Bd. IX, S. 810).

Bis-[β -phthalimido-äthyl]-disulfid $C_{20}H_{16}O_4N_2S_2 = [C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S]_2$. *B.* Aus N-[β -Mercapto-äthyl]-phthalimid beim Erwärmen mit Jod oder Eisenchlorid in Alkohol auf dem Wasserbad (COBLENTZ, GABRIEL, *B.* 24, 1122). — Blättchen. *F.*: 138—139°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig (C., G.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 190—200° Bis-[β -amino-äthyl]-disulfid und Phthalsäure (C., G.). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,25) auf dem Wasserbad bildet sich Phthalyltaurin (G., *B.* 24, 1116).

β -Phthalimido-äthylselenocyanat $C_{11}H_8O_2N_2Se = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Aus N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid und Kaliumselenocyanat in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (COBLENTZ, *B.* 24, 2133). — Krystalle. *F.*: 124—125°. — Beim Kochen mit verd. Kalilauge erhält man Bis-[β -(2-carboxy-benzamino)-äthyl]-diselenid (Bd. IX, S. 810).

N-[β -Oxy-propyl]-phthalimid, β -Phthalimido-isopropylalkohol $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-[β -Brom-propyl]-phthalimid mit

alkoh. Kalilauge (MENDELSSOHN-BARTHOLDY, *B.* 40, 4403). — Prismen (aus Petroläther). F: 73°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin.

N - [β -Mercapto-propyl]-phthalimid, β -Phthalimido-isopropylmercaptan $C_{11}H_{11}O_2NS = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β -Brom-propyl]-phthalimid mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol auf 100° (SEITZ, *B.* 24, 2628). — Krystalle (aus Alkohol). F: 88°. — Bei der Oxydation mit Jod in Alkohol bildet sich Bis-[β -phthalimido-isopropyl]-disulfid.

N - [β -Rhodan-propyl]-phthalimid, β -Phthalimido-isopropylrhodanid $C_{11}H_{11}O_2N_2S = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CN) \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-[β -Brom-propyl]-phthalimid mit Kaliumrhodanid in Alkohol im Rohr auf ca. 170° (SEITZ, *B.* 24, 2628). — Krystalle (aus Methanol). F: 89–93°. Löslich in kaltem Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin.

Bis-[β -phthalimido-isopropyl]-disulfid $C_{22}H_{20}O_4N_2S_2 = [C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot S]_2$. *B.* Aus β -Phthalimido-isopropylmercaptan und Jod in Alkohol (SEITZ, *B.* 24, 2629). — Nadeln. F: 159–161°.

N - [γ -Oxy-propyl]-phthalimid, γ -Phthalimido-propylalkohol $C_{11}H_{11}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Man kocht N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid mit alkoh. Kalilauge, engt die von Kaliumbromid abfiltrierte Flüssigkeit ein und erhitzt den entstandenen Phthalsäure-mono-[γ -amino-propylester] (Bd. IX, S. 804) über den Schmelzpunkt (GABRIEL, *B.* 38, 633, 2389; vgl. G., LAUER, *B.* 23, 87). — Nadeln (aus Wasser). F: 75° (G., *B.* 38, 633), 88° (GARELLI, RACIUT, *C.* 1934 II, 2823). — Gibt beim Erwärmen mit Chromschwefelsäure Phthalyl- β -alanin (S. 483) (G., *B.* 38, 633).

N - [γ -Phenoxy-propyl]-phthalimid, [γ -Phthalimido-propyl]-phenyl-äther $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit [γ -Brom-propyl]-phenyl-äther auf 220° (LOHMANN, *B.* 24, 2633). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°. Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Kalilauge N-[γ -Phenoxy-propyl]-phthalamidsäure.

N - [γ -Mercapto-propyl]-phthalimid, γ -Phthalimido-propylmercaptan $C_{11}H_{11}O_2NS = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Beim Erhitzen von N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung unter Druck auf 100° (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 88). — Nadeln (aus Ligroin). F: 46–48°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und heißem Ligroin (G., LAU.). — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 180–200° in Phthalsäure und γ -Amino-propylmercaptan (G., LAU.). Liefert bei Einw. von Jod in Alkohol Bis-[γ -phthalimido-propyl]-disulfid (LEHMANN, *B.* 27, 2172).

N - [γ -Rhodan-propyl]-phthalimid, γ -Phthalimido-propylrhodanid $C_{11}H_{11}O_2N_2S = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid mit Kaliumrhodanid in Alkohol (GABRIEL, LAUER, *B.* 23, 89). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96° bis 98°. — Beim Kochen mit 10%iger Kalilauge bildet sich Bis-[γ -(2-carboxy-benzamino)-propyl]-disulfid.

[β -Phthalimido-äthyl]-[γ -phthalimido-propyl]-sulfid $C_{21}H_{19}O_4N_2S = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. *B.* Beim Kochen von N-[γ -Mercapto-propyl]-phthalimid mit N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid und Natriumäthylat-Lösung (LEHMANN, *B.* 27, 2176). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123–124°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Bis - [γ -phthalimido-propyl]-sulfid, γ, γ' -Diphthalimido-dipropylsulfid $C_{22}H_{20}O_4N_2S = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Kochen von N-[γ -Mercapto-propyl]-phthalimid mit N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid und alkoh. Natriumäthylat-Lösung (LEHMANN, *B.* 27, 2174). — Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. — Gibt beim Erwärmen mit Chromtrioxyd und Essigsäure auf dem Wasserbad Bis-[γ -phthalimido-propyl]-sulfon. Beim Kochen mit Salzsäure bildet sich Bis-[γ -amino-propyl]-sulfid.

Bis-[γ -phthalimido-propyl]-sulfoxyd $C_{22}H_{20}O_5N_2S = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO$. *B.* Aus Bis-[γ -phthalimido-propyl]-sulfid und Brownwasser in Eisessig auf dem Wasserbad (LEHMANN, *B.* 27, 2174). — Nadeln (aus Wasser). F: 158–159°.

Bis-[γ -phthalimido-propyl]-sulfon $C_{22}H_{20}O_6N_2S = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2SO_2$. *B.* Beim Erwärmen von Bis-[γ -phthalimido-propyl]-sulfid mit Chromtrioxyd und Essigsäure auf dem Wasserbad (LEHMANN, *B.* 27, 2175). — Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 173°. — Liefert bei Einw. von warmer alkoholischer Kalilauge Bis-[γ -(2-carboxy-benzamino)-propyl]-sulfon.

Bis- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-disulfid, γ , γ' -Diphthalimido-dipropyldisulfid $C_{22}H_{30}O_4N_2S_2 = [C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus N- $[\gamma$ -Mercapto-propyl]-phthalimid durch Behandlung mit Jod in heißem Alkohol (LEHMANN, *B.* 27, 2172). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90—91°. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf ca. 180° in Phthalsäure und Bis- $[\gamma$ -amino-propyl]-disulfid gespalten.

γ -Phthalimido-propylselenocyanat $C_{12}H_{16}O_2N_2Se = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Se \cdot CN$. *B.* Beim Erwärmen von N- $[\gamma$ -Brom-propyl]-phthalimid mit Kaliumselenocyanat und Alkohol auf dem Wasserbad (COBLENTZ, *B.* 24, 2134). — F: 102°.

N- $[\delta$ -Phenoxy-butyl]-phthalimid, $[\delta$ -Phthalimido-butyl]-phenyl-äther $C_{18}H_{17}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit δ -Phenoxy-butylamin auf 200° (GABRIEL, MAASS, *B.* 32, 1268). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 101°. Kp: ca. 400° (Zers.). — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 100° N- $[\delta$ -Brom-butyl]-phthalimid.

N- $[\epsilon$ -Phenoxy-n-amyl]-phthalimid, $[\epsilon$ -Phthalimido-n-amyl]-phenyl-äther $C_{18}H_{19}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit ϵ -Phenoxy-n-amylamin auf 200° (MANASSE, *B.* 35, 1368). — Blättchen. F: 72—73°. Löslich in Äther, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in kaltem Ligroin, sehr schwer in Wasser.

N- $[\epsilon$ -Mercapto-n-amyl]-phthalimid, ϵ -Phthalimido-n-amylmercaptan $C_{13}H_{19}O_2NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot SH$. *B.* Beim Erhitzen von N- $[\epsilon$ -Brom-n-amyl]-phthalimid mit Kaliumhydrosulfid und Alkohol im Rohr auf 100° (MANASSE, *B.* 35, 1371). — Nadeln (aus Ligroin). F: 49,5°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Wasser.

Bis- $[\epsilon$ -phthalimido-n-amyl]-sulfid, ϵ , ϵ' -Diphthalimido-di-n-amylsulfid $C_{26}H_{38}O_4N_2S = (C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2)_2S$. *B.* Beim Kochen von N- $[\epsilon$ -Mercapto-n-amyl]-phthalimid mit N- $[\epsilon$ -Brom-n-amyl]-phthalimid und alkoh. Natriumäthylat-Lösung (MANASSE, *B.* 35, 1372). — Nadeln. F: 98°.

Bis- $[\epsilon$ -phthalimido-n-amyl]-disulfid, ϵ , ϵ' -Diphthalimido-di-n-amylidisulfid $C_{26}H_{38}O_4N_2S_2 = [C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot S-]_2$. *B.* Aus N- $[\epsilon$ -Mercapto-n-amyl]-phthalimid und alkoh. Jod-Lösung (MANASSE, *B.* 35, 1371). — F: 60°. Löslich in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin und kalten Alkalien.

N-[2-Oxy-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_3N = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2-Amino-phenol auf ca. 220° (LADENBURG, *B.* 9, 1528). — Hellgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 220°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Toluol. — Gibt beim Erwärmen mit Soda-Lösung N-[2-Oxy-phenyl]-phthalamidsäure (Bd. XIII, S. 374).

Carbanilsäure-[2-phthalimido-phenylester] $C_{21}H_{14}O_4N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln von N-[2-Oxy-phenyl]-phthalimid mit Phenylisocyanat in Toluol (LEUCKART, *J. pr.* [2] 41, 329). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—165°.

N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_9O_3N = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Lösen von N-[4-Oxy-phenyl]-phthalamidsäure (Bd. XIII, S. 477) in verd. Alkohol (PIUTTI, ABATI, *B.* 36, 1000; *G.* 33 II, 16). Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit 4-Amino-phenol (*P.*, *G.* 16, 252). Beim Erwärmen von 2-Oxy-3,3-bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin (Syst. No. 3240) mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (H. MEYER, *M.* 20, 348). — Blättchen (aus Essigester). F: 287—288° (*P.*), 292° (unkorr.) (*M.*). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Äther und Essigester, unlöslich in Wasser (*M.*). Schwer löslich in Ammoniak (*P.*). — Gibt mit Kalilauge N-[4-Oxy-phenyl]-phthalamidsäure (*P.*).

N-[4-Methoxy-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{11}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Existiert in zwei Formen (PIUTTI, ABATI, *B.* 36, 1000; *G.* 33 II, 16; vgl. dazu KUHARA, KOMATSU, *C.* 1911 I, 1509).

a) Farblose Form. *B.* Neben der gelben Form beim Erhitzen von N-[4-Methoxy-phenyl]-phthalamidsäure oder beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit p-Anisidin (CASTELLANETA, *J.* 1893, 1383; *P.* A.) sowie beim Erhitzen von Phthalsäure mit Methacetin (*C.*). Beim Behandeln der gelben Form mit Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (*P.* A.). — Krystalle (aus Aceton). Rhombisch (SCACCHI, *B.* 36, 1001; *G.* 33 II, 19). Wird bei 140—145° gelb, bei ca. 155° wieder farblos (*P.* A.). Schmilzt bei 162° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer farblosen, krystallinischen Masse erstarrt (*P.* A.). Die Lösungen mit Ausnahme der in Petroläther sind gelb; scheidet sich aus alkoh. Lösungen in der gelben, aus Benzol, Toluol und Petroläther gewöhnlich in der farblosen Form ab (*P.* A.).

b) Gelbe Form. *B.* s. bei der farblosen Form. — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 158,5° farblos und schmilzt bei 161,5° zu einer gelben Flüssigkeit (*P.* A.).

N-[4-Äthoxy-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus N-[4-Äthoxy-phenyl]-phthalamidsäure oder aus Phthalsäureanhydrid und p-Phenetidin analog dem N-[4-Methoxy-phenyl]-phthalimid (CASTELLANETA, *J.* 1893, 1383; PIUTTI, ABATI, *B.* 36, 1002; *G.* 33 II, 22), ferner beim Erhitzen von Phthalsäure mit Phenacetin (*C.*). Existiert in zwei Formen. Farblose Nadeln (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Essigsäure und Essigester). *F.*: 206,5°; fällt aus der Lösung in konz. Schwefelsäure beim Verdünnen farblos aus (*P.* A.).

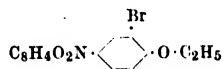
N-[4-Acetoxy-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid bei der Einw. von Essigsäureanhydrid (PIUTTI, *G.* 16, 252) oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid (WIRTHS, *Ar.* 234, 633). — Nadeln. *F.*: 238,5° (*P.*), 226° (*W.*).

N-[4-Propionyloxy-phenyl]-phthalimid $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid mit Propionylchlorid auf 140—150° (WIRTHS, *Ar.* 234, 632). — Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). *F.*: 158°. Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

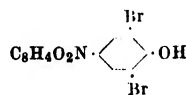
N-[4-Butyryloxy-phenyl]-phthalimid $C_{18}H_{15}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot [CH_2]_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid mit Butyrylchlorid auf 140—150° (WIRTHS, *Ar.* 234, 632). — Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). *F.*: 156°.

N-[4-Benzoyloxy-phenyl]-phthalimid $C_{21}H_{13}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid mit Benzoylchlorid auf 140—150° (WIRTHS, *Ar.* 234, 631). — Nadeln (aus Eisessig + Alkohol). *F.*: 256°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

N-[3-Brom-4-äthoxy-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{12}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2-Brom-4-amino-phenol auf 200° (PIUTTI, *B.* 30, 1173). Bei der Einw. von Brom auf N-[4-Äthoxy-phenyl]-phthalimid in der Wärme (*P.*). — Nadeln (aus Essigsäure). *F.*: 195—196°.



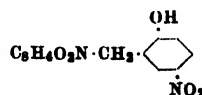
N-[3,5-Dibrom-4-oxy-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_8O_3NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3',5',3'',5''-Tetrabrom-phenolphthalein (Bd. XVIII, S. 149) mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (H. MEYER, *M.* 21, 263). Beim Behandeln von 2-Oxy-3,3-bis-[3,5-dibrom-4-oxy-phenyl]-phthalimidin (Syst. No. 3240) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in alkoholisch-wäßriger oder in alkalischer Lösung (H. M.). Aus N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid und 4 At. Gew. Brom in Eisessig (H. M.). — Nadeln (aus Alkohol, Chloroform oder Eisessig). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform, Alkohol und Eisessig, leicht in Soda-Lösung und Alkalilaugen. — Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure und Alkohol in 2,6-Dibrom-4-amino-phenol und Phthalsäure gespalten.



N-[2,3,5(oder 2,3,6)-Trinitro-4-oxy-phenyl]-phthalimid $C_{14}H_5O_9N_4 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot OH$. *B.* Beim Behandeln von N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid mit Salpetersäure (*D.*: 1,48) (PIUTTI, *G.* 16, 253). — Hellgelbe Nadeln. *F.*: 210°.

N-[2,3,5(oder 2,3,6)-Trinitro-4-acetoxy-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_5O_{10}N_4 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_3 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus N-[2,3,5(oder 2,3,6)-Trinitro-4-oxy-phenyl]-phthalimid und Acetanhydrid (PIUTTI, *G.* 16, 253). — Nadeln. *F.*: 176—177°.

N-[5-Nitro-2-oxy-benzyl]-phthalimid $C_{15}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. EINHORN, BISCHKOPFF, SZELINSKI, *A.* 343, 244. — *B.* Beim Aufbewahren von N-Oxymethyl-phthalimid (S. 475) mit 4-Nitro-phenol in konz. Schwefelsäure (TSCHERNIAC, *D. R. P.* 134979; *C.* 1902 II, 1084; *Frdl.* 6, 143). Aus Bis-phthalimido-



methyl-äther (S. 476) und 4-Nitro-phenol beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure (T., D. R. P. 134980; C. 1902 II, 1164; *Frdl.* 6, 145). — Krystalle (aus Eisessig). F: 233—234° (T.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° 5-Nitro-2-oxy-benzylamin (T., D. R. P. 134979).

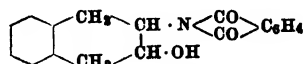
N-[3-Nitro-4-methoxy-benzyl]-phthalimid $C_{15}H_{11}O_5N_2$,
s. nebenstehende Formel. B. Aus N-Oxymethyl-phthalimid und 2-Nitro-anisol in konz. Schwefelsäure (TSCHERNIAC, D. R. P. 134979; C. 1902 II, 1084; *Frdl.* 6, 143). — F: 160—161°.

Bis-[4-phthalimido-benzyl]-sulfid, 4,4'-Diphthalimido-dibenzylsulfid $C_{22}H_{16}O_4N_4S$ = $(C_6H_4O_2N \cdot CH_2)_2S$. B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 4,4'-Diamino-dibenzylsulfid auf 130—140° (O. FISCHER, B. 28, 1339). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 225°. Sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, schwer in Alkohol, Chloroform und Eisessig.

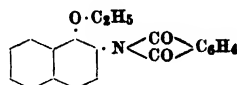
N-[2(oder 4)-Oxy-benzyl]-phthalimid $C_{15}H_{11}O_3N$ = $C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. I. G. Farbenind., D. R. P. 442774; C. 1927 II, 506; *Frdl.* 15, 1700. — B. Beim Aufbewahren von N-Oxymethyl-phthalimid mit Phenol in konz. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (TSCHERNIAC, D. R. P. 134979; C. 1902 II, 1084; *Frdl.* 6, 143). Aus Bis-phthalimidomethyl-äther (S. 476) und Phenol beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (T., D. R. P. 134980; C. 1902 II, 1164; *Frdl.* 6, 145). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205°. Leicht löslich in kalter Alkalilauge (T., D. R. P. 134979).

N-[4(oder 2)-Oxy-benzyl]-phthalimid $C_{15}H_{11}O_3N$ = $C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. I. G. Farbenind., D. R. P. 442774; C. 1927 II, 506; *Frdl.* 15, 1700. — B. Beim Aufbewahren von N-Oxymethyl-phthalimid mit Phenol in konz. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (TSCHERNIAC, D. R. P. 134979; C. 1902 II, 1084; *Frdl.* 6, 143). Aus Bis-phthalimidomethyl-äther und Phenol beim Aufbewahren in konz. Schwefelsäure, neben anderen Produkten (TSCHERNIAC, D. R. P. 134980; C. 1902 II, 1164; *Frdl.* 6, 145). — F: ca. 150°. Löslich in Alkohol; löslich in kalter Alkalilauge (T., D. R. P. 134979).

N-[3-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-naphthyl-(2)]-phthalimid $C_{19}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit 3-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-naphthol-(2) auf 220° (BAMBERGER, LODTER, A. 286, 132). — Krystalle (aus Essigester + Eisessig). F: 217—218,5°. Leicht löslich in kochendem Eisessig, ziemlich leicht in heißem Essigester, Aceton und Alkohol.



N-[1-Äthoxy-naphthyl-(2)]-phthalimid $C_{20}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit 2-Amino-naphthol-(1)-äthyläther auf 200° (GNEHM, GANSSER, J. pr. [2] 63, 80). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 189°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff.



c) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen sowie isocyclischen Oxo- und Oxy-oxo-Verbindungen.

N-Oxymethyl-phthalimid, Phthalimidomethylalkohol $C_8H_7O_3N$ = $C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot OH$. B. Beim Kochen von N-Brommethyl-phthalimid mit Wasser (SACHS, B. 31, 1231). Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Phthalimid und Formaldehyd, beim Lösen von Phthalimid in 40%iger Formaldehyd-Lösung oder beim Erhitzen von Phthalimid mit 10%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° (S., B. 31, 3230, 3232; D. R. P. 104624; C. 1898 II, 952; *Frdl.* 5, 926). — Blättchen (aus Toluol). Schmeckt schwach bitter (S., B. 31, 1231). F: 141—142°; leicht löslich in der Wärme, sehr schwer in der Kälte in Wasser, Alkohol, Benzol und Toluol, fast unlöslich in kaltem Äther, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff (S., B. 31, 1231). — Reduziert alkalisch-ammoniakalische Silberlösung (S., B. 31, 3233). Zerfällt beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Wasser in Phthalimid und Formaldehyd (S., B. 31, 1227, 1231). Gibt beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure die entsprechenden N-Halogenmethyl-phthalimide (GABRIEL, B. 41, 242 Anm. 2). Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure (TSCHERNIAC, D. R. P.

134979, 134980; *C.* 1902 II, 1084, 1164; *Frdl.* 6, 144 Anm., 145) sowie bei kurzem Kochen mit Phosphoroxychlorid (S., *B.* 31, 1232) Bis-phthalimidomethyl-äther (s. u.); bei längerer Einw. von Phosphoroxychlorid in der Siedehitze erhält man N-Chlormethyl-phthalimid (S., *B.* 31, 1232). Kondensiert sich in schwefelsaurer Lösung mit 2-Nitro-toluol zu N-[4-Nitro-3-methyl-benzyl]-phthalimid (S. 467), mit Phenol zu N-[2-Oxy-benzyl]-phthalimid, N-[4-Oxy-benzyl]-phthalimid und 2,4-Bis-phthalimidomethyl-phenol (S. 498), mit 4-Nitro-phenol zu [5-Nitro-2-oxy-benzyl]-phthalimid (TSCHERNIAC, D.R.P. 134979; vgl. I. G. Farbenind., D.R.P. 442774; *C.* 1927 II, 506; *Frdl.* 15, 1701; EINHORN, BISCHKOPFF, SZELINSKI, *A.* 343, 244). Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid N-Acetoxy-methyl-phthalimid (S., *B.* 31, 3233).

Verbindung $C_6H_5O_2NI$. *B.* Durch Lösen von N-Oxymethyl-phthalimid in kalter rauchender Jodwasserstoffsäure (SACHS, *B.* 31, 1231). — Prismen (aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff). *F.*: 148—150°. Leicht löslich in heißem Benzol und heißem Toluol, unlöslich in Wasser. — Färbt sich bei längerem Aufbewahren an der Luft bräunlich. Spaltet beim Erhitzen Jod ab. Liefert beim Lösen in jodwasserstoffsäurehaltigem Alkohol N-Äthoxy-methyl-phthalimid (s. u.).

N-Methoxymethyl-phthalimid, **Methyl-phthalimidomethyl-äther**, **Phthalimido-dimethyläther** $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-Brommethyl-phthalimid mit Methanol in Gegenwart von Kaliumcyanid (SACHS, *B.* 31, 1230). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 120—121°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Wärme.

N-Äthoxymethyl-phthalimid, **Phthalimidomethyl-äthyl-äther** $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumjodid auf N-Brommethyl-phthalimid in alkoh. Lösung (SACHS, *B.* 31, 1230). Beim Erwärmen von N-Brommethyl-phthalimid mit Natriumurethan in alkoholisch-ätherischer Lösung (S.). Beim Erhitzen von rohem, bromwasserstoffhaltigem N-Brommethyl-phthalimid in alkoh. Lösung (S.). — Nadeln (aus Alkohol, Ligroin oder Benzol). *F.*: 83°. *Kp.*: 325° (korr.). Löslich in den meisten üblichen Lösungsmitteln.

Bis - phthalimidomethyl - äther, **symm. Diphtalimido - dimethyläther** $C_{18}H_{15}O_4N_2 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2)_2O$. *B.* Bei kurzem Kochen einer Lösung von N-Oxymethyl-phthalimid in Phosphoroxychlorid (SACHS, *B.* 31, 1232). Beim Behandeln von N-Oxymethyl-phthalimid mit konz. Schwefelsäure (TSCHERNIAC, D.R.P. 134979, 134980; *C.* 1902 II, 1084, 1164; *Frdl.* 6, 144 Anm., 145). — Prismen (aus Essigester). *F.*: 207° (S.). Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig und Essigester, schwer in heißem Alkohol (S.). — Kondensiert sich in Gegenwart von Schwefelsäure mit 2-Nitro-toluol zu N-[4-Nitro-3-methyl-benzyl]-phthalimid (S. 467), mit Phenol zu N-[2-Oxy-benzyl]-phthalimid, N-[4-Oxy-benzyl]-phthalimid und 2,4-Bis-phthalimidomethyl-phenol (S. 498), mit 4-Nitro-phenol zu [5-Nitro-2-oxy-benzyl]-phthalimid (T., D.R.P. 134980; vgl. I. G. Farbenind., D.R.P. 442774; *C.* 1927 II, 506; *Frdl.* 15, 1701; EINHORN, BISCHKOPFF, SZELINSKI, *A.* 343, 244).

N-Acetoxy-methyl-phthalimid $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N-Oxymethyl-phthalimid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (SACHS, *B.* 31, 3233). — *F.*: 118°. Leicht löslich in Alkohol und Äther in der Wärme.

N-Chlormethyl-phthalimid $C_6H_5O_2NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH_2Cl$. *B.* Bei längerem Kochen von N-Oxymethyl-phthalimid mit Phosphoroxychlorid (SACHS, *B.* 31, 1232). Beim Erwärmen einer Lösung von N-Oxymethyl-phthalimid in rauchender Salzsäure auf 50° (GABRIEL, *B.* 41, 242 Anm. 2). Bei kurzem Erhitzen von Phthalimidoessigsäure-chlorid auf ca. 240°, zweckmäßig in Gegenwart von etwas Zinkchlorid (G.). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 132—133°; leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Essigester und Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser, Petroläther und Ligroin (S.).

N-Brommethyl-phthalimid $C_6H_5O_2NBr = C_6H_4O_2N \cdot CH_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-phthalimid mit Brom auf 160—170° (SACHS, *B.* 31, 1229). Beim Erwärmen von N-Oxymethyl-phthalimid mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 50° (GABRIEL, *B.* 41, 242 Anm. 2). — Kugelige Krystalle oder Prismen (aus Chloroform, Benzol, Eisessig oder Essigester). *F.*: 149—150° (S., *B.* 31, 1229). — Gibt beim Kochen mit Wasser N-Oxymethyl-phthalimid (S., *B.* 31, 1231). Liefert beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure Phthalsäure und Ammoniumbromid (S., *B.* 31, 1229). Gibt beim Kochen mit Methanol in Gegenwart von Kaliumcyanid N-Methoxymethyl-phthalimid, beim Kochen mit Alkohol in Gegenwart von etwas Bromwasserstoff N-Äthoxymethyl-phthalimid (S., *B.* 31, 1230). Gibt mit Anilin in Benzol Anilino-phthalimido-methan (S. 477) und eine geringe Menge einer schwer löslichen, bei 257° schmelzenden Verbindung (vielleicht N,N-Bis-phthalimidomethyl-anilin)

(S., B. 31, 3232, 3235). — N-Brommethyl-phthalimid greift die Schleimhäute stark an, reizt zu Tränen und ruft an empfindlichen Hautstellen lang andauerndes Brennen hervor (S., B. 31, 1229).

N-Jodmethyl-phthalimid $C_8H_6O_2NI = C_8H_4O_2N \cdot CH_2I$. B. Beim Erwärmen von N-Oxymethyl-phthalimid mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 50° (GABRIEL, B. 41, 242 Anm. 2). — Krystalle (aus Essigester). F: 153° (G.), 150° (PUCHER, JOHNSON, Am. Soc. 44 [1922], 823).

Anilino-phthalimido-methan $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Anilin auf N-Brommethyl-phthalimid in Benzol-Lösung (SACHS, B. 31, 3232, 3235). — Gelbe Tafelchen oder Säulen (aus Alkohol). F: 144–145° (S., Priv.-Mitt.).

Piperidino-phthalimido-methan $C_{14}H_{16}O_2N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8$. B. Man übergießt Phthalimid mit verd. Alkohol, fügt zuerst 40%ige Formaldehyd-Lösung, dann Piperidin zu und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbad (SACHS, B. 31, 3233). — Nadeln oder Tafeln (aus 80%igem Alkohol). F: 117–118°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure Phthalsäure, Ammoniak sowie vermutlich Formaldehyd und Piperidin.

Diphthalimidomethan, N,N'-Methylen-di-phthalimid $C_{17}H_{10}O_4N_4 = (C_8H_4O_2N)_2CH_2$. B. Beim Erhitzen eines Gemisches aus 2 Mol Phthalimid-Kalium und 1 Mol Methylenjodid auf 175–180° (NEUMANN, B. 23, 1002). — Krystalle (aus Eisessig). F: 226°. Unlöslich in verd. Alkalien. — Gibt beim Behandeln mit Salzsäure Phthalsäure, Ammoniak und geringe Mengen Harz.

Phthalimido-phenylhydrazino-methan $C_{15}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf N-Brommethyl-phthalimid in Benzol-Lösung (SACHS, B. 31, 3235). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120–121°. Schwer löslich in Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin. Löst sich in konz. Mineralsäuren unter Rotfärbung, unlöslich in verd. Mineralsäuren.

2-Oxymethyl-3-oxo-1-imino-isoindolin(?), **2-Oxymethyl-3-imino-phthalimidin(?)**, **Monoidmid des N-Oxymethyl-phthalimids(?)** $C_8H_6O_3N_2 =$
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}) \end{array} \text{N} \cdot CH_2 \cdot OH(?)$. B. Beim Lösen von 3-Imino-phthalimidin (S. 460) in kochender Formaldehyd-Lösung (BRAUN, TSCHERNIAC, B. 40, 2711). — Warzen (aus Alkohol). F: 145–146°. — Gibt bei längerem Kochen mit Wasser Phthalimid und Formaldehyd.

N-Acetyl-phthalimid, Phthalimidoaceton $C_{11}H_8O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit Chloraceton ohne Verdünnungsmittel oder in trockenem Xylol auf 120–130° (GOEDECKEMEYER, B. 21, 2684; GABRIEL, PINKUS, B. 26, 2198; GA., COLMAN, B. 35, 3806). Beim Kochen von γ -Phthalimido-acetessigsäure-äthylester (S. 490) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (GA., Co., B. 42, 1244). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 124° (GA., Pr.; GA., Co., B. 42, 1245). Ist bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung, im Vakuum unzersetzt destillierbar (GA., POSNER, B. 27, 1041 Anm.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin (GOE.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° oder beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Phthalsäure, Aminoaceton und Salmiak (GA., Pr.; GA., Co., B. 35, 3806). Gibt mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge Phthalimid-Kalium (GOE.). Geht beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung in 1.4-Dioxy-3-acetyl-isoquinolin (S. 611) über (GA., Co., B. 33, 2631).

Oxim $C_{11}H_{10}O_3N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot OH$. B. Beim Kochen von N-Acetyl-phthalimid mit Hydroxylamin in Wasser (GOEDECKEMEYER, B. 21, 2684). — Prismen. F: 172° (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Alkohol, schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Natronlauge.

Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}O_2N_3 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von N-Acetyl-phthalimid mit Phenylhydrazin in Essigsäure (GOEDECKEMEYER, B. 21, 2685). — Gelbe Prismen. F: 150–152° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig und Ligroin, kaum löslich in Wasser.

N-[β,β -Bis-äthylmercapto-propyl]-phthalimid, **Phthalimidoacetone-diäthylmercaptol** $C_{15}H_{21}O_2NS_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(S \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Sättigen eines gekühlten Gemisches aus Äthylmercaptan und N-Acetylphthalimid in 90%iger Essigsäure mit Chlorwasserstoff (GABRIEL, POSNER, *B.* 27, 1041). — Tafeln (aus Alkohol). *F*: 71—72°. — Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure in Phthalsäure, Äthylmercaptan und Aminoacetone gespalten.

N-[β,β -Bis-äthylsulfon-propyl]-phthalimid (Phthalimidodisulfonal) $C_{15}H_{21}O_2NS_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Zusatz von Kaliumpermanganat-Lösung zu einer Lösung von N-[β,β -Bis-äthylmercapto-propyl]-phthalimid in kaltem Eisessig (POSNER, *B.* 32, 1243). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F*: 175—177° (korr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. — Beim Erwärmen mit starker Kalilauge entsteht die entsprechende, nicht näher beschriebene Phthalamidsäure, beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° [β,β -Bis-äthylsulfon-propyl]-amin (Bd. IV, S. 317).

N-[β,β -Bis-isoamylmercapto-propyl]-phthalimid, **Phthalimidoacetone-diisoamylmercaptol** $C_{23}H_{31}O_2NS_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(S \cdot C_4H_9)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von N-Acetylphthalimid und Isoamylmercaptan in 90%iger Essigsäure mit Chlorwasserstoff (POSNER, FAHRENHORST, *B.* 32, 2766). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 43—44°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Wasser und Alkohol.

N-[β,β -Bis-isoamylsulfon-propyl]-phthalimid $C_{23}H_{31}O_2NS_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(SO_2 \cdot C_4H_9)_2$. *B.* Bei der Oxydation von N-[β,β -Bis-isoamylmercapto-propyl]-phthalimid mit Kaliumpermanganat in Eisessig (POSNER, FAHRENHORST, *B.* 32, 2767). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 135°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Aceton, heißem Alkohol und heißem Äther, schwer in Wasser und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 175—180° [β,β -Bis-isoamylsulfon-propyl]-amin (Bd. IV, S. 317). Bei kurzem Kochen mit starker Kalilauge entsteht das Kaliumsalz der N-[β,β -Bis-isoamylsulfon-propyl]-phthalamidsäure (Bd. IX, S. 811).

N-[β,β -Bis-phenylmercapto-propyl]-phthalimid, **Phthalimidoacetone-diphenylmercaptol** $C_{23}H_{21}O_2NS_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Sättigen einer Lösung von N-Acetylphthalimid und Phenylmercaptan in 90%iger Essigsäure mit Chlorwasserstoff (P., F., *B.* 32, 2766). — Nadeln (aus Benzol oder verd. Alkohol). *F*: 164—165°. Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, heißem Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Wasser und Ligroin.

N-[β,β -Bis-phenylsulfon-propyl]-phthalimid $C_{23}H_{21}O_2NS_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von N-[β,β -Bis-phenylmercapto-propyl]-phthalimid in warmem Eisessig mit Kaliumpermanganat-Lösung (P., F., *B.* 32, 2767). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F*: 237—238°. Leicht löslich in Chloroform, heißem Eisessig und heißem Benzol, schwer in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180—190° Äthyliden-bis-phenylsulfon (Bd. VI, S. 305), β,β -Bis-phenylsulfon- α -amino-propan (Bd. VI, S. 322) und Phthalsäure. Beim Kochen mit konz. Kalilauge entsteht Äthyliden-bis-phenylsulfon.

N-[β,β -Bis-benzylmercapto-propyl]-phthalimid, **Phthalimidoacetone-dibenzylmercaptol** $C_{25}H_{29}O_2NS_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(S \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von N-Acetylphthalimid und Benzylmercaptan in 90%iger Essigsäure (POSNER, FAHRENHORST, *B.* 32, 2761). — Krystalle (aus wenig Benzol). *F*: 137° bis 138°. Schwer löslich in Wasser, kaltem Äther, Benzol, Eisessig, Alkohol und Tetrachlorkohlenstoff, leicht löslich in Chloroform.

N-[β,β -Bis-benzylsulfon-propyl]-phthalimid $C_{25}H_{29}O_2NS_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$. *B.* Bei der Oxydation von N-[β,β -Bis-benzylmercapto-propyl]-phthalimid mit Kaliumpermanganat in warmer Essigsäure (P., F., *B.* 32, 2762). — Nadeln (aus Eisessig). *F*: 244—245°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Eisessig, schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure völlig zerlegt. Gibt beim Kochen mit konz. Kalilauge N-[β -Benzylsulfon-allyl]-phthalamidsäure (Bd. IX, S. 811).

Phthalimidomethyl-äthyl-keton $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Phthalimid-Kalium und Chlormethyl-äthyl-keton in trockenem Xylol auf ca. 135° (KOLSHORN, *B.* 37, 2475). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 107°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Amino-methyl-äthyl-keton. Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung 1.4-Dioxy-3-propionyl-isochinolin (S. 611).

Methyl-[ϵ -phthalimido-n-amy]-keton $C_{15}H_{21}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von N-[β -Brom-butyl]-phthalimid mit Natrium-Acetoessigester

oder von N-[δ -Jod-butyl]-phthalimid mit Kalium-Acetessigester in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit 20%iger Salzsäure (GABRIEL, *B.* 42, 1253). — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 71—72°. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr auf ca. 168° Methyl-[ϵ -amino-n-amy]-keton.

Methyl-[\zeta-phthalimido-n-hexyl]-keton $C_{16}H_{21}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man führt ζ -Phthalimido- δ -naphthensäure mit Hilfe von Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid in das Säurechlorid über, setzt dieses mit Natrium-Malonester in trockenem Benzol um und kocht das Reaktionsprodukt mit Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, *B.* 42, 4053). Man setzt Kalium-Acetessigester mit N-[ϵ -Jod-n-amy]-phthalimid in siedendem Alkohol um und kocht den erhaltenen rohen [ϵ -Phthalimido-n-amy]-acetessigester mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (G.). — Blättchen und Nadeln (aus Petroläther). F: 51°.

N-Phenacyl-phthalimid, ω -Phthalimido-acetophenon $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Phthalimid-Kalium mit ω -Brom-acetophenon in alkoh. Lösung (GOEDECKEMEYER, *B.* 21, 2685; GABRIEL, *B.* 41, 1132). Aus Phthalylglycylchlorid und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (GABRIEL, *B.* 40, 2649). — Tafeln (aus Eisessig). F: 167° (unkorr.) (GOE.; GA., *B.* 41, 242 Anm. 1). Löslich in Essigsäure, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin (GOE.). — Liefert beim Lösen in warmer alkoh. Kalilauge N-Phenacyl-phthalamidsäure (Bd. XIV, S. 55) (GOE.; GA., *B.* 41, 1132). Geht beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung in 1,4-Dioxy-3-benzoyl-isochinolin (S. 616) über (GA., COLMAN, *B.* 33, 2633).

Phenylhydrazon $C_{21}H_{17}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen einer Lösung von N-Phenacyl-phthalimid in Eisessig mit Phenylhydrazin (GOEDECKEMEYER, *B.* 21, 2686). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 155° (Zers.).

N - [3 - Nitro - phenacyl] - phthalimid, 3 - Nitro - ω - phthalimido - acetophenon $C_{16}H_{10}O_6N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen eines Gemisches aus Phthalimid-Kalium und ω -Brom-3-nitro-acetophenon unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf 100° (CH. SCHMIDT, *B.* 22, 3249). — Krystalle (aus heißem Eisessig). F: 204°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Wird von Kalilauge auch beim Kochen nicht angegriffen.

α -Phthalimido-propiophenon $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit α -Brom-propiophenon auf 160—170° (CH. SCHMIDT, *B.* 22, 3251). Beim Erwärmen von α -Phthalimido-propionsäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* 41, 248). — Nadeln und Prismen (aus Alkohol). F: 85° (SCHM.), 87—88° (GA.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Äther, unlöslich in Wasser (SCHM.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 138° α -Amino-propiophenon (GA.). Beim Lösen in alkoholischer oder wäßriger Kalilauge entsteht N-[α -Benzoyl-äthyl]-phthalamidsäure (Bd. XIV, S. 61) (SCHM.; GA.).

β -Phthalimido-propiophenon $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen einer Lösung von β -Phthalimido-propionsäurechlorid in Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (GABRIEL, *B.* 41, 243). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 130° bis 131°. — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° β -Amino-propiophenon.

N-p-Tolacyl-phthalimid, ω -Phthalimido-4-methyl-acetophenon $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen eines innigen Gemisches aus Phthalimid-Kalium und ω -Chlor-4-methyl-acetophenon auf 160° (RYAN, *B.* 31, 2132). — Krystalle (aus Eisessig). F: 175—176°. Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Lösen in warmer alkoholischer Kalilauge N-p-Tolacyl-phthalamidsäure (Bd. XIV, S. 64).

Phenylhydrazon $C_{22}H_{19}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_4 \cdot CH_3)_2 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf N-p-Tolacyl-phthalimid in Eisessig (RYAN, *B.* 31, 2132). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 154°.

γ -Phthalimido-butyrophenon $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von γ -Phthalimido-buttersäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid (GABRIEL, COLMAN, *B.* 41, 517). Beim Erhitzen von 2-Phenyl- Δ^2 -pyrrolin (Bd. XX, S. 317) mit Phthalsäureanhydrid auf ca. 210° (GA., COL.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132—133°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 150—155° 2-Phenyl- Δ^2 -pyrrolin.

δ -Phthalimido-valerophenon $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von δ -Phthalimido-*n*-valeriansäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* 41, 2014). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 94—95°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 138° 2-Phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (Bd. XX, S. 322).

ϵ -Phthalimido-caprophenon $C_{20}H_{19}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von ϵ -Phthalimido-*n*-capronsäurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* 41, 2016). — Stäbchen oder Plättchen (aus verd. Alkohol). F: 90—91°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 138° ϵ -Amino-caprophenon (Bd. XIV, S. 69).

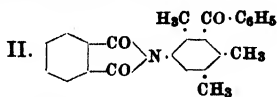
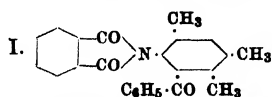
ζ -Phthalimido- δ nanthophenon $C_{21}H_{19}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht ζ -Phthalimido- δ nanthasäure mit Thionylchlorid und erwärmt das Säurechlorid mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf 60—80° (GABRIEL, *B.* 42, 4056). — Nadeln (aus Alkohol). F: 96—97°. — Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge N-[ζ -Benzoyl-*n*-hexyl]-phthalamidsäure, die beim Kochen mit 20%iger Salzsäure in Phthalsäure und ζ -Amino- δ nanthophenon (Bd. XIV, S. 70) zerfällt.

4-Phthalimido-benzophenon $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalanil mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Zinkchlorid auf 180° (DOEBNER, *A.* 210, 267). — Nadeln (aus Eisessig), Blättchen (aus Alkohol). F: 183° (D.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (D.). — Elektrolytische Reduktion in saurer Lösung: ELBS, BRAND, *Z. El. Ch.* 8, 788. Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Phthalsäure und 4-Amino-benzophenon (D.).

N-Desyl-phthalimid, ms-Phthalimido-desoxybenzoin $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemisches aus Phthalimid-Kalium mit Desylbromid auf 100° (NEUMANN, *B.* 23, 995). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 157—158°. Fast unlöslich in Alkohol. — Liefert beim Lösen in warmer Natronlauge N-Desyl-phthalamidsäure (Bd. XIV, S. 104).

6-Phthalimido-3-methyl-benzophenon $C_{22}H_{15}O_3N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Neben nicht rein isoliertem 5-Phthalimido-2-methyl-benzophenon beim Erhitzen von N-*p*-Tolyl-phthalimid mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf 170—180° (FROELICH, *B.* 17, 2679; HANSCHKE, *B.* 32, 2022). — Nadeln (aus Benzol). F: 202° (F.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (F.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 160° 6-Amino-3-methyl-benzophenon (Bd. XIV, S. 106).

N-[2.4.5-Trimethyl-6(oder 3)-benzoyl-phenyl]-phthalimid, 6(oder 5)-Phthalimido-2.3.5(oder 2.3.6)-trimethyl-benzophenon $C_{24}H_{19}O_3N$. Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen von N-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-phthalimid mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 175—180° (FROELICH, *B.* 17, 1803). — Rhomboeder (aus Eisessig). F: 181°; destilliert unzersetzt bei raschem Erhitzen kleiner Mengen; zersetzt sich vollkommen



bei langsamem Destillieren; leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser (F., *B.* 17, 1803, 1804). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160° oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—150° 6(oder 5)-Amino-2.3.5(oder 2.3.6)-trimethyl-benzophenon (Bd. XIV, S. 112) (F., *B.* 17, 1805). Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge N-[2.4.5-Trimethyl-6(oder 3)-benzoyl-phenyl]-phthalamidsäure (Bd. XIV, S. 112) (F., *B.* 17, 2673).

N-[4-Acetoxy-phenacyl]-phthalimid, ω -Phthalimido-4-acetoxy-acetophenon $C_{23}H_{19}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit ω -Chlor-4-acetoxy-acetophenon auf 120—125° (TUTIN, CATON, HANN, *Soc.* 95, 2119). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°. Löslich in Benzol, Essigester und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 130° ω -Amino-4-oxy-acetophenon (Bd. XIV, S. 235).

ω -Phthalimido-3,4-dimethoxy-acetophenon, ω -Phthalimido-acetoveratron, 4-Phthalimidoacetyl-veratrol $C_{18}H_{15}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Phthalylglycylchlorid mit Veratrol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 209962; *C.* 1909 I, 1951; *Frdl.* 9, 1032). — Pulver. F: 202°.

α -Phthalimido-3,4-dimethoxy-propiofenon, 4-[α -Phthalimido-propionyl]-veratrol $C_{19}H_{17}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von α -Phthalimido-propionsäurechlorid mit Veratrol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 209962; *C.* 1909 I, 1951; *Frdl.* 9, 1032). — Pulver. F: 212°.

β -Phthalimido-3,4-dimethoxy-propiofenon, 4-[β -Phthalimido-propionyl]-veratrol $C_{19}H_{17}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von β -Phthalimido-propionsäurechlorid mit Veratrol in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 209962; *C.* 1909 I, 1951; *Frdl.* 9, 1032). — Blättchen (aus Alkohol). F: 175°.

d) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen sowie isocyclischen Carbonsäuren.

N-Acetyl-phthalimid $C_{10}H_7O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus Phthalimid beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (ASCHAN, *B.* 19, 1400). Neben anderen Produkten beim Kochen von Phthalimid mit Acetanhydrid (BRAUN, TSCHERNIAC, *B.* 40, 2709). Aus N-Acetyl-phthalamidsäure beim Erwärmen mit überschüssigem Acetylchlorid (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* 89, 713). — Nadeln (aus Benzol), Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 133° bis 135° (TL, H.), 135—136° (BR., TSCH.). Leicht löslich in kaltem Chloroform, löslich in Methanol (TL, H.); leicht löslich in siedendem Eisessig und Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Ligroin und kaltem Wasser (A.). — Beim Erwärmen mit verd. Soda-Lösung auf 60° sowie bei längerem Kochen mit Wasser erhält man N-Acetyl-phthalamidsäure (TL, H.).

N-Benzoyl-phthalimid $C_{15}H_9O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Phthalimid bei Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin (TITHERLEY, HICKS, *Soc.* 89, 709). Aus N-Benzoyl-phthalamidsäure beim Behandeln mit Acetylchlorid oder mit Benzoylchlorid und Pyridin (TL, H., *Soc.* 89, 711). — Prismen (aus Alkohol). F: 168°. Schwer löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Äther, leicht in Aceton und Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad N-Benzoyl-phthalamidsäure.

e) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen und isocyclischen Oxy-carbonsäuren.

4-Phthalyl-semicarbazid $C_9H_7O_3N_3 = C_8H_4O_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$. Möglicherweise besitzt die aus Phthalsäureanhydrid und salzsaurem Semicarbazid bei 160° erhaltene Verbindung $C_9H_7O_3N_3$ (Bd. XVII, S. 480) diese Konstitution; vgl. a. BANERJEE, *C.* 1935 II, 45.

Phthalimidoessigsäure, Phthalylglycin $C_{10}H_7O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Glycin (DRECHSEL, *J. pr.* [2] 27, 418; REESE, *A.* 242, 1). Siehe auch unten Bildung des Äthylesters. — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 191—192° (unkorr.) (DR.), 192° (R.). Destilliert unter geringer Zersetzung (DR.; R.). Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (DR.), löslich in siedendem Alkohol, ziemlich schwer löslich in siedendem Äther, unlöslich in Chloroform, Ligroin und Petroläther (R.). Elektrisches Leitvermögen wäbr. Lösungen: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 190. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: 1×10^{-3} (O.). — Bei der Destillation des Kupfersalzes entsteht Phthalimid neben anderen Produkten (R., *A.* 242, 5). Bei längerem Kochen mit starken Mineralsäuren erhält man Phthalsäure und Glycin (R., *A.* 242, 2). Bei der Einw. von Alkalien bildet sich Phthalimidoessigsäure-N-essigsäure (Bd. IX, S. 812) (R., *A.* 242, 6). Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad entsteht Phthalylglycylchlorid (S. 482) (GABRIEL, *B.* 40, 2648). — $NH_4C_{10}H_7O_4N$. Blättchen. F: 205—206° (Zers.) (R.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $NaC_{10}H_7O_4N$. Tafeln (R.). — $NaC_{10}H_7O_4N + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). (DR.; R.). — $Cu(C_{10}H_7O_4N)_2$. Grüne Tafeln (R.). — $Cu(C_{10}H_7O_4N)_2 + 3H_2O$. Himmelsblaue Prismen oder Tafeln (DR.). — $AgC_{10}H_7O_4N$. Prismen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (R.). — $Ca(C_{10}H_7O_4N)_2 + 2H_2O$. Prismen (DR.). — $Pt(NH_3)_4(C_{10}H_7O_4N)_2$. Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (DR.).

Äthylester $C_{12}H_{11}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus phthalimidoessigsäurem Silber beim Kochen mit Äthyljodid in Alkohol (REESE, *A.* 242, 5). Beim Einleiten von

Chlorwasserstoff in eine alkoh. Lösung von Phthalylglycin (RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] **52**, 441). Aus Phthalylglycylchlorid beim Behandeln mit Alkohol (GABRIEL, *B.* **40**, 2649). Entsteht auch beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit Chloressigsäureäthylester auf ca. 150° (GOEDECKEMEYER, *B.* **21**, 2688). Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit je 1 Mol salzsäurem Glycinäthylester und Soda (RA.). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Äther). F: 104° bis 105° (RE.), 105° (RA.), 112—113° (unkorr.) (GOE.: GA.). Destilliert unzersetzt oberhalb 300° (RE.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (RE.; vgl. GOE.), schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther, Chloroform, heißem Alkohol (RE.) und Benzol (GOE.). — Gegen siedendes Wasser beständig (GOE.). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° in Phthalsäure, Glycin und Äthylchlorid gespalten (GOE.). Liefert bei kurzem Kochen mit 10%iger Kalilauge Phthalamidsäure-N-essigsäure (GA., KROSEBERG, *B.* **22**, 427). Bei der Reaktion mit Hydrazin-

hydrat in Alkohol bildet sich Phthalhydrazid $C_8H_4 \begin{matrix} \diagup CO-NH \\ \diagdown CO-NH \end{matrix}$ (Syst. No. 3591) (RA.). Bei

Einw. von Natriummethylat-Lösung bei 100° entsteht 4-Oxy-isocarboostyryl-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 3352) (GA., COLMAN, *B.* **33**, 981; **35**, 2421). Phthalimidoessigsäure-äthylester liefert beim Behandeln mit Natrium und Ameisensäureäthylester in Benzol oder Äther ein Natriumsalz, das mit Salzsäure geringe Mengen 4-Oxy-isocarboostyryl-carbonsäure-(3)-äthylester und mit S-Äthyl-isothioharnstoff in Alkohol 5-Phthalimido-4-oxy-2-äthylmercaptopyrimidin (Syst. No. 3775) liefert (JOHNSON, CLAPP, *Am.* **32**, 141).

β-Phthalimidoacetoxy-crotonsäure-äthylester, O-Phthalylglycyl-acetessigsäure-äthylester $C_{16}H_{15}O_6N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Neben anderen Produkten aus Phthalylglycylchlorid beim Behandeln mit 2 Mol Natriumacetessigester in Benzol oder Äther (SCHEIBER, *B.* **42**, 1442). — Kristalle (aus Alkohol). F: 97—98°.

Phthalimidoessigsäure-chlorid, Phthalylglycylchlorid $C_{10}H_8O_2NCl = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Bei Einw. von Phosphorpentachlorid auf Phthalylglycin (GABRIEL, *B.* **40**, 2648). — Nadeln (aus Ligroin). F: 84—85°; leicht löslich in Benzol; ist im Vakuum unzersetzt destillierbar (G., *B.* **40**, 2649). — Wird beim Erhitzen auf ca. 240°, besonders in Gegenwart von Zinkchlorid, in N-Chlormethyl-phthalimid und Kohlenoxyd gespalten (G., *B.* **41**, 242). Liefert bei Einw. von Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ω-Phthalimido-acetophenon (G., *B.* **40**, 2649). Bei Einw. von Alkohol entsteht Phthalylglycin-äthylester (G., *B.* **40**, 2649); diesen Ester erhält man auch beim Behandeln mit Zinkdiäthyl in Äther oder Benzol (G., *B.* **41**, 243). Bei der Reaktion mit Natriummalonester in Benzol entsteht γ-Phthalimido-acetessigsäure-äthylester (S. 490) (G., COLMAN, *B.* **42**, 1244). Mit Natriumacetessigester in Benzol oder Äther entstehen je nach den Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen α-Phthalylglycyl-acetessigsäure-äthylester (S. 491), O-Phthalylglycyl-acetessigsäure-äthylester (s. o.) und α,α-Bis-phthalylglycyl-acetessigsäure-äthylester (S. 499) (SCHEIBER, *B.* **42**, 1442).

Links-drehende α-Phthalimido-propionsäure, Phthalyl-d-alanin $C_{11}H_9O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Beim Erhitzen von d-Alanin mit Phthalsäureanhydrid auf 120—125° (E. FISCHER, *B.* **40**, 498). — Enthielt vielleicht Beimengung der inaktiven Form. Beginnt bei 139° zu erweichen und schmilzt bei 150—151° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, sehr schwer in Ligroin. $[\alpha]_D^{25}$: —17,8° (Alkohol; p = 10).

Inaktive α-Phthalimido-propionsäure, Phthalyl-dl-alanin $C_{11}H_9O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von dl-Alanin mit Phthalsäureanhydrid auf 150—170° (ANDREASCH, *M.* **25**, 779; GABRIEL, *B.* **38**, 634). — Nadeln (aus Wasser). F: 160—162° (G., *B.* **38**, 634), 164° (A.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und siedendem Wasser, löslich in kaltem Eisessig, fast unlöslich in Petroläther (A.). — Liefert beim Erwärmen mit Brom und rotem Phosphor auf dem Wasserbad N-Tribromäthyl-phthalimid (S. 461) (G., *B.* **41**, 247).

Links-drehender α-Phthalimido-propionsäure-äthylester, Phthalyl-[d-alanin]-äthylester $C_{13}H_{11}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phthalyl-d-alanin beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure (E. FISCHER, *B.* **40**, 499). — Kristalle (aus Ligroin). F: 54—56° (korr.). $[\alpha]_D^{25}$: —12,5° (Alkohol; p = 10).

Rechts-drehender α-Phthalimido-propionsäure-äthylester, Phthalyl-[l-alanin]-äthylester $C_{13}H_{11}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus l-α-Brom-propionsäure-äthylester beim Erhitzen mit Phthalimid-Kalium auf 125° (E. FISCHER, *B.* **40**, 497). — Kristalle (aus Ligroin). F: 58—60°. Rechtsdrehend; ist optisch nicht einheitlich.

Inaktiver α-Phthalimido-propionsäure-äthylester, Phthalyl-dl-alanin-äthylester $C_{13}H_{11}O_3N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus dl-α-Brom-propionsäure-äthylester beim Erhitzen mit Phthalimid-Kalium auf 140—160° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **38**, 988; ANDREASCH, *M.* **25**, 774). Aus Phthalyl-dl-alanylchlorid beim Behandeln mit Alkohol (G., *B.* **41**, 248). — Kristalle (aus Ligroin), Tafeln (aus Schwefelkohlenstoff), Nadeln (aus Alkohol). F: 61—63° (G., C.), 65° (A.). Schwer löslich in siedendem Wasser und kaltem Ligroin (G., C.),

löslich in Petroläther, leicht löslich in Benzol, Äther und Eisessig (A.). — Beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol entsteht das Natriumsalz des 4-Oxy-3-methyl-isocarbostyryls (S. 180) (G., C.).

Inaktiver α -Phthalimido-propionsäure-phenylester, Phthalyl-dl-alanin-phenylester $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_5O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Phthalyl-dl-alanin beim Erhitzen mit Phenol und Phosphoroxychlorid (ANDREASCH, M. 25, 778). — Nadeln (aus Alkohol). F: 99°. Sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, fast unlöslich in heißem Petroläther.

Inaktives α -Phthalimido-propionsäure-chlorid, Phthalyl-dl-alanylchlorid $C_{11}H_9O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH(CH_3) \cdot COCl$. B. Aus Phthalyl-dl-alanin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 41, 247; BAYER & Co., D. R. P. 209962; C. 1909 I, 1951; *Frdl.* 9, 1032). — Krystalle (aus Ligroin). F: 71° (B. & Co.), 73° (G.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (G.). — Wird durch Wasser schnell zersetzt (G.). Beim Erwärmen mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht α -Phthalimido-propiophenon (G.).

β -Phthalimido-propionsäure, Phthalyl- β -alanin $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus N-[γ -Oxy-propyl]-phthalimid beim Erhitzen mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 38, 633). Beim Erhitzen von β -Alanin mit Phthalsäureanhydrid auf 170° (G., B. 38, 633). — Nadeln. F: 150—151°; leicht löslich in heißem Wasser (G., B. 38, 633). — Liefert beim Erwärmen mit Brom und rotem Phosphor auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser α -Brom- β -phthalimido-propionsäure (G., B. 40, 2648). Beim Kochen mit Salzsäure entstehen β -Alanin-hydrochlorid und Phthalsäure (G., B. 38, 634).

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus Phthalyl- β -alanin beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure (GABRIEL, B. 38, 634). — Nadeln. F: 73,5°.

Chlorid $C_{11}H_9O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. B. Aus Phthalyl- β -alanin beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 41, 243). — Krystalline Masse. F: 107—108° (G.). — Wird durch siedendes Wasser leicht zersetzt (G.). Liefert beim Behandeln mit Benzol auf dem Wasserbad in Gegenwart von Aluminiumchlorid β -Phthalimido-propiophenon (G.). Bei der Einw. von Natriummalonester in Benzol entsteht [β -Phthalimido-propionyl]-essigsäure-äthylester (S. 490) (G., COLMAN, B. 42, 1245).

α -Brom- β -phthalimido-propionsäure $C_{11}H_9O_4NBr = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. B. Aus Phthalyl- β -alanin beim Erwärmen mit Brom und rotem Phosphor auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (GABRIEL, B. 40, 2648). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 169—170° (G., B. 40, 2648). — Liefert beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 160° das Hydrobromid der α -Brom- β -amino-propionsäure (G., B. 40, 2648; 41, 246).

Methylester $C_{13}H_{11}O_4NBr = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus α -Brom- β -phthalimido-propionsäure bei Einw. von methylalkoholischer Salzsäure (GABRIEL, B. 41, 246). — Krystalle. F: 52—53°.

Äthylester $C_{13}H_{11}O_4NBr = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus α -Brom- β -phthalimido-propionsäure bei Einw. von alkoh. Salzsäure (GABRIEL, B. 41, 246). — Krystalle. F: 48—50°. — Liefert beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Alkohol β -Phthalimido- α -rhodanpropionsäure-äthylester (S. 487).

α -Phthalimido-buttersäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen von α -Brom-buttersäure-äthylester mit Phthalimid-Kalium auf 150—160° (GABRIEL, COLMAN, B. 33, 994). — Krystallmasse. Schmilzt bei Handwärme. Kp: 333° bis 337°. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat und Methanol im Rohr auf 100° 4-Oxy-3-äthyl-isocarbostyryl.

γ -Phthalimido-buttersäure $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. Aus γ -Phthalimido-buttersäure-nitril beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad, Versetzen der abgekühlten Lösung mit Wasser und Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 120—130° (GABRIEL, COLMAN, B. 41, 513). — Prismen (aus verd. Alkohol oder aus Wasser). F: 117—118°. Löslich in kaltem Ammoniak. — Liefert beim Erwärmen mit Brom und rotem Phosphor und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser α -Brom- γ -phthalimido-buttersäure. Geht beim Umlösen aus Essigester teilweise in den Äthylester über.

Methylester $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Platten (aus Ligroin). F: 89—90° (GABRIEL, COLMAN, B. 41, 514).

Äthylester $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus γ -Phthalimido-buttersäure beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* 41, 514). — Krystalle. *F.*: 71—72°.

Chlorid $C_{13}H_{10}O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus γ -Phthalimido-buttersäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (GABRIEL, COLMAN, *B.* 41, 517). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 67—69° (G., C., *B.* 41, 517). — Liefert beim Erwärmen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid γ -Phthalimido-butyrophenon (G., C., *B.* 41, 517). Beim Behandeln mit Natriummalonester in Benzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure erhält man 2-Methyl- Δ^1 -pyrrolin (Bd. XX, S. 135) (G., C., *B.* 42, 1247).

Amid $C_{13}H_{11}O_3N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus γ -Phthalimido-buttersäure-nitril beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* 41, 513). — Nadeln oder Stäbchen (aus Wasser). *F.*: 165—166°.

Nitril, N-[γ -Cyan-propyl]-phthalimid $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit γ -Brom-buttersäure-nitril auf 150° oder mit γ -Chlor-buttersäure-nitril auf 150—180° (GABRIEL, *B.* 22, 3337). — Krystalle aus Äther. *F.*: 80,5—81,5°; löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Hitze (G.). — Liefert bei kurzem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad γ -Phthalimido-buttersäure-amid, das man, ohne es zu isolieren, zu γ -Phthalimido-buttersäure (S. 483) abbauen kann (G., COLMAN, *B.* 41, 513). Beim Kochen mit etwa 27%iger Salzsäure entstehen Phthalsäure und γ -Amino-buttersäure (G.).

α -Brom- γ -phthalimido-buttersäure $C_{13}H_{10}O_4NBr = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus α -Brom- γ -phthalimido-äthylmalonsäure-diäthylester (S. 485) beim Erwärmen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 50—55° und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 140—150° (E. FISCHER, *B.* 34, 2902). Aus γ -Phthalimido-buttersäure beim Erhitzen mit Brom und rotem Phosphor auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* 41, 514). — Tafeln (aus Benzol + Petroläther), Nadeln (aus Wasser). *F.*: 154—156° (korr.) (F.), 156—157° (G., C.). Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer in Ligroin (F.).

Methylester $C_{13}H_{11}O_4NBr = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus α -Brom- γ -phthalimido-buttersäure beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* 41, 514). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 76—77°. — Liefert beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Alkohol γ -Phthalimido- α -rhodan-buttersäure-methylester.

δ -Phthalimido-n-valeriansäure $C_{13}H_{13}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Aus δ -Phthalimido-propylmalonsäurediäthylester beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf ca. 170° (GABRIEL, *B.* 41, 2010). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 117°. — $AgC_{13}H_{13}O_4N$. Nadeln.

Chlorid $C_{13}H_{11}O_3NCl = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COCl$. *B.* Aus δ -Phthalimido-n-valeriansäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* 41, 2011). — Blättchen (aus Petroläther). *F.*: 78—81° (G.). — Liefert beim Erwärmen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid δ -Phthalimido-valerophenon (G.). Beim Behandeln mit Natriummalonester in Benzol und Kochen des Reaktionsprodukts mit 20%iger Salzsäure erhält man 2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (G., COLMAN, *B.* 42, 1248).

α -Brom- δ -phthalimido-n-valeriansäure $C_{13}H_{11}O_4NBr = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. *B.* Aus α -Brom- δ -phthalimido-propylmalonsäure beim Erhitzen auf 140—145° (E. FISCHER, *B.* 34, 461). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 127—128° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit bei 0° gesättigtem wäßrigem Ammoniak auf 50—55° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure im Rohr auf 100° α , δ -Diamino-n-valeriansäure (Bd. IV, S. 424).

Inaktiver α -Phthalimido-isovaleriansäure-äthylester, Phthalyl-dl-valin-äthylester $C_{14}H_{17}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von α -Brom-isovaleriansäure-äthylester mit Phthalimid-Kalium auf 170—180° (ULRICH, *B.* 37, 1694). — Hellgelbe Flüssigkeit. $K_{p_{100}}$: ca. 211°; $K_{p_{760}}$: 332—337°. Löslich in Alkohol, Methanol und Äther. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol auf 100° 4-Oxy-3-isopropyl-isocarbostyrl.

ϵ -Phthalimido-n-capronsäure $C_{14}H_{15}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$. *B.* Aus ϵ -Phthalimido-butylmalonsäure (S. 489) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt bzw. auf ca. 160° (GABRIEL, COLMAN, *B.* 41, 2015; ALBERT, *B.* 42, 557). Aus dem Amid durch Kochen

mit verd. Schwefelsäure (A.). — Krystalle (aus Wasser). F: 107—107,5° (G., C.; A.). — Liefert beim Behandeln mit Brom und rotem Phosphor und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser α -Brom- ϵ -phthalimido-*n*-capronsäure (A.).

Chlorid $C_{14}H_{14}O_2NCl = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot COCl$. B. Aus ϵ -Phthalimido-*n*-capronsäure beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (GABRIEL, COLMAN, B. 41, 2016). — Krystalle. F: ca. 60°. — Liefert beim Kochen mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid ϵ -Phthalimido-caprophenon.

Amid $C_{14}H_{16}O_3N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Kochen von 1.5-Dichlor-pentan mit 1 Mol Kaliumrhodanid in verd. Alkohol, Erhitzen des entstandenen ϵ -Chlor-*n*-capronsäure-nitrils (vgl. Bd. II, S. 325) mit Phthalimid-Kalium auf ca. 210° und Erwärmen des Reaktionsprodukts (ϵ -Phthalimido-*n*-capronsäurenitril) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ALBERT, B. 42, 557). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°.

α -Brom- ϵ -phthalimido-*n*-capronsäure $C_{14}H_{14}O_4NBr = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CHBr \cdot CO_2H$. B. Aus ϵ -Phthalimido-*n*-capronsäure beim Behandeln mit Brom und rotem Phosphor und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (ALBERT, B. 42, 558). — Krystallkörner (aus verd. Alkohol). F: 153—153,5°.

Links-drehende α -Phthalimido-isocapronsäure, Phthalyl-l-leucin $C_{14}H_{15}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)]_4 \cdot CO_2H$. B. Beim Eintragen von l-Leucin in geschmolzenes Phthalsäureanhydrid und Erhitzen des Gemisches (REESE, A. 242, 9). Aus Phthalamidsäure-N-[α -isocapronsäure] (Bd. IX, S. 812) beim Schmelzen (R., A. 242, 20). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 115—116°. Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, unlöslich in Chloroform, Ligroin, Petroläther und kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{25}$: —21,9° (Alkohol; c = 5). — Geht bei der trocknen Destillation in die inaktive Form über. Bei der Destillation des Kupfersalzes entsteht eine Verbindung $C_{14}H_{13}O_4N$ vom Schmelzpunkt 65°. Löst man Phthalyl-l-leucin in heißer Lauge bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion, so erhält man aktive Phthalamidsäure-N-[α -isocapronsäure]. Bei längerem Kochen mit überschüssiger Lauge sowie beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° entstehen Phthalsäure und l-Leucin. — $NH_4C_{14}H_{14}O_4N$. Nadeln. F: 160—165° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Cu(C_{14}H_{14}O_4N)_2$. Grünes, amorphes Pulver. Schmilzt zwischen 135° und 140° zu einer dunkel-grünen Masse. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $Pt(C_{14}H_{14}O_4N)_2 + 4NH_3 + 3H_2O$. Blättchen. Unlöslich in Alkohol.

Inaktive α -Phthalimido-isocapronsäure, Phthalyl-dl-leucin $C_{14}H_{15}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)]_4 \cdot CO_2H$. B. Aus Phthalyl-l-leucin bei der trocknen Destillation (REESE, A. 242, 12). Aus dl-Leucin beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 165° (ULRICH, B. 37, 1695). — Nadeln (aus Wasser), Krystalle (aus Alkohol oder Äther), Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 141,5—142° (U.), 142° (unkorr.) (R.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform, Ligroin, Petroläther und kaltem Wasser (R.). — Reagiert gegen Säuren und Alkalien wie die links-drehende Form (R.). — $Pt(C_{14}H_{14}O_4N)_2 + 4NH_3 + 3,5H_2O$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (R.).

Methylester $C_{15}H_{17}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)]_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus inaktivem Phthalyl-dl-leucin beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure (ULRICH, B. 37, 1695). — Krystalle. F: 65,5—66°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Methanol, schwerer in Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat in Methanol 4-Oxy-3-isobutyl-isocarboätyril.

ζ -Phthalimido- δ nanthsäure $C_{16}H_{17}O_4N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CO_2H$. B. Durch Erhitzen von ζ -Phthalimido-*n*-amylmalonsäure (S. 489) auf 170° (GABRIEL, B. 42, 4053). — Nadeln (aus Wasser). F: 115—115,5°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Essig-ester. — Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid ein festes Säure-chlorid.

2-Phthalimido-benzoesäure, Phthalylanthranilsäure $C_{15}H_9O_4N = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Anthranilsäure (GABRIEL, B. 11, 2261). Aus Phthalonsäure und Anthranilsäure oberhalb 200° (SPALLINO, G. 37 II, 152, 154). Entsteht anscheinend auch beim Erwärmen von Anthranilsäure mit Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) (PAWLEWSKI, B. 29, 2679). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 217° (unkorr.) (G.; Sr.). Leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig (G.). — Beim Erhitzen des Silbersalzes entsteht Phthalanil (G.). — $AgC_{15}H_8O_4N$. Pulveriger Niederschlag (G.).

Anilid $C_9H_7O_2N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit Anthranilsäureanilid bei ca. 130° (KÖNIG, J. pr. [2] 69, 27). —

Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

3-Phthalimido-benzoesäure $C_8H_5O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. B. Aus 3-Amino-benzoesäure beim Behandeln mit Phthalsäurediäthylester, neben dem Äthylester (s. u.) (PELLIZZARI, G. 15, 554; B. 18, 216; A. 232, 147), beim Erhitzen mit Phthalimid auf 200° oder mit Phthalanil auf 180° (PIUTTI, G. 13, 334, 335; B. 16, 1320) sowie beim Schmelzen mit Phthalsäureanhydrid (GABRIEL, B. 11, 2262; Pr., G. 13, 329). — Krystalle (aus Alkohol). F: 281—282° (Pr.), 281—283° (Pr.), 282—284° (SCHIFF, A. 218, 194). Löslich in heißem Eisessig, ziemlich schwer löslich in Benzol und Äther (G.). — Liefert beim Erhitzen Phthalanil (Pr.). Phthalanil entsteht auch beim Kochen mit Anilin; beim Kochen mit p-Toluidin bildet sich N-p-Tolyl-phthalimid (Pr.). — $AgC_{15}H_9O_4N$. Krystalle (G.).

Äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Aus der Säure durch Behandeln mit alkoh. Salzsäure (PELLIZZARI, G. 15, 555; B. 18, 216). Beim Erhitzen von Phthalsäurediäthylester mit 3-Amino-benzoesäure oder mit 3-Phthalimido-benzoesäure (P.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°. Ziemlich leicht löslich in Benzol.

Amid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Zusammenschmelzen von 3-Amino-benzamid mit Phthalsäureanhydrid (SCHIFF, A. 218, 194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240—241°. Kaum löslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Anilin Phthalanil.

Anilid $C_8H_7O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Schmelzen von 3-Amino-benzanilid mit Phthalsäureanhydrid (PIUTTI, G. 13, 338; B. 16, 1322). — Prismen (aus Alkohol). F: 207—209°. — Liefert beim Erhitzen Phthalanil.

4-Phthalimido-benzoesäure-äthylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei der Einw. von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von je 1 Mol Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) und 4-Amino-benzoesäure-äthylester (LIMPRICHT, A. 303, 279). — Krystalle (aus Essigester).

α -Phthalimido-phenylessigsäure $C_{11}H_9O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von α -Amino-phenylessigsäure mit Phthalsäureanhydrid auf 165° (ULRICH, B. 37, 1688). — Blättchen (aus Benzol). F: 168°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, schwer in heißem Wasser.

Methylester $C_{11}H_{11}O_4N = C_6H_4O_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Aus α -Phthalimido-phenylessigsäure beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Methanol bei 0° (ULRICH, B. 37, 1689). — Blättchen (aus Methanol). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit wäbrig-methylalkoholischer Natronlauge N-[α -Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure (Bd. XIV, S. 470). Beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung erhält man 4-Oxy-3-phenyl-isocarbostyryl (S. 190).

2-Phthalimidomethyl-benzonitril, N-[2-Cyan-benzyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit 2-Cyan-benzylchlorid auf 100—120° (GABRIEL, B. 20, 2231). — Prismen (aus Eisessig). F: 181—182° (G.). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Salzsäure sowie beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Phthalsäure und 2-Cyan-benzylamin (G.; G., LANDSBERGER, B. 31, 2738).

3-Phthalimidomethyl-benzonitril, N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit 3-Cyan-benzylchlorid auf 125—130° (REINGLASS, B. 24, 2418). — Krystalle (aus Eisessig). F: 147° (R.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° Benzylamin-carbonsäure-(3) (R.). Bei kurzem Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht N-[3-Cyan-benzyl]-phthalamidsäure (EHRICH, B. 34, 3366), beim Erhitzen mit 30%iger wäßriger Natronlauge erhält man N-[3-Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure (Bd. XIV, S. 483) (R.).

4-Phthalimidomethyl-benzonitril, N-[4-Cyan-benzyl]-phthalimid $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$. B. Beim Erhitzen von 4-Cyan-benzylchlorid mit Phthalimid-Kalium auf 130° (GÜNTHER, B. 23, 1058). — Gelbbraune Tafeln (aus Eisessig). Triklin-pinakoidal (G.; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 229). F: 183—184° (G.). Unlöslich in Wasser, Äther, Alkohol und Petroläther, leicht löslich in Aceton, Chloroform und heißem Eisessig (G.). — Liefert beim Erhitzen mit 30%iger Natronlauge N-[4-Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure (G.). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erhält man N-[4-Cyan-benzyl]-phthalamidsäure (Bd. XIV, S. 489) (EHRICH, B. 34, 3368 Anm. 1).

3-Nitro-4-phthalimidomethyl-benzonitril, N-[2-Nitro-4-cyan-benzyl]-phthalimid $C_{11}H_8O_4N_3 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$. B. Beim Erhitzen von 2-Nitro-4-cyan-benzylchlorid mit Phthalimid-Kalium auf 120—130° in Gegenwart von Kochsalz (BANSE,

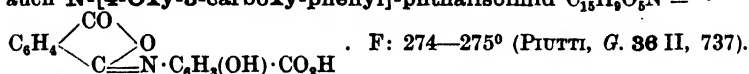
B. 27, 2165). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 194°. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 150—160° 2-Nitro-benzylamin-carbonsäure-(4).

β -Phthalimido- α -rhodan-propionsäure-äthylester $C_{14}H_{12}O_4N_2S = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. **B.** Aus α -Brom- β -phthalimido-propionsäure-äthylester beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Alkohol (GABRIEL, *B.* 41, 246). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—85°. Leicht löslich in Benzol und Essigester. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° Iso-cystein (Bd. IV, S. 505).

γ -Phthalimido- α -mercapto-buttersäure $C_{12}H_{11}O_4NS = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(SH) \cdot CO_2H$. **B.** Beim Erhitzen von γ -Phthalimido- α -rhodan-buttersäure-methylester mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* 41, 515). — Nadeln oder Blättchen (aus Essigsäure). F: 139—140°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Bromwasser γ -Amino-buttersäure- α -sulfonsäure.

γ -Phthalimido- α -rhodan-buttersäure-methylester $C_{14}H_{12}O_4N_2S = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(S \cdot CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$. **B.** Aus α -Brom- γ -phthalimido-buttersäure-methylester beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Alkohol (GABRIEL, COLMAN, *B.* 41, 515). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88—89°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad γ -Phthalimido- α -mercapto-buttersäure.

5-Phthalimido-2-oxy-benzoesäure, 5-Phthalimido-salicylsäure, N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-phthalimid $C_{15}H_9O_5N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$, vielleicht auch **N-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-phthalisoimid** $C_{15}H_9O_5N =$



5-Phthalimido-2-methoxy-benzoesäure, N-[4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{11}O_5N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$, vielleicht auch **N-[4-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-phthalisoimid** $C_{16}H_{11}O_5N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} = \text{N} \end{smallmatrix} \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$. F: 254—255° (PIUTTI, *G.* 36 II, 737).

Phthalimidomalonsäure-diäthylester $C_{18}H_{15}O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. **B.** Man verrührt Brommalonsäurediäthylester mit etwas mehr als der berechneten Menge Phthalimid-Kalium und erhitzt, falls die Reaktion nicht von selbst eintritt, auf 110—120°; wenn die Reaktion nachgelassen hat, erhitzt man eine Stunde auf 110°; das Produkt wird mit Wasser gewaschen und aus Benzol umgelöst (SÖRENSEN, *C.* 1903 II, 33; *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 1 [New York 1932], S. 266). — Prismen (aus Alkohol). F: 73,8—74°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und heißem Alkohol, löslich in Schwefelkohlenstoff und Äther, schwer löslich in Petroläther und Wasser (S., *C.* 1903 II, 33). — Wird durch Natronlauge zu einer Tricarbonsäure verseift (S., *C.* 1903 II, 33). Umsetzungen der Natriumverbindung mit halogenhaltigen Stoffen: S., *C.* 1903 II, 33. — Darstellung der Natriumverbindung: S., *C.* 1903 II, 33; *H.* 44, 454; *Bl.* [3] 33, 1049; vgl. a. WHEELER, CLAPP, *Am.* 40, 341.

Phthalimidobernsteinsäure, Phthalylasparaginsäure $C_{15}H_9O_5N = C_8H_4O_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. **B.** Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit l-Asparaginsäure, besser mit ihrem Hydrochlorid, auf 150° (PIUTTI, *G.* 14, 473; 16, 2, 4). Ein Ammoniumsalz entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit l-Asparagin auf 135° (P., *G.* 14, 473; 16, 3). — Prismen (aus Wasser). F: 225°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure ohne Zersetzung. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 225—230° unter Abspaltung von Phthalimid. Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° Phthalsäure und das Hydrochlorid der Asparaginsäure. Addiert 4 Mol Ammoniak; das dabei erhaltene Produkt verliert im Luftstrom 1 Mol Ammoniak und beginnt bei 100° unter Freiwerden von Ammoniak und Phthalimid sich zu zersetzen. Liefert beim Erhitzen mit Anilin je nach den Reaktionsbedingungen Phthalylasparaginsäure-anil (Syst. No. 3427) oder N-Phenyl-phthalimid und

Asparaginsäure. Beim Erwärmen mit Methylanilin erhält man eine Verbindung vom Schmelzpunkt 258—260° und andere Produkte, beim Erhitzen auf 240° Phthalimid und Fumarsäure-bis-methylanilid. Erhitzt man mit Diphenylamin auf 180—190°, so erhält man drei isomere Verbindungen $C_{34}H_{19}O_5N_3$ (s. u.) und zwei isomere Verbindungen $C_{36}H_{17}O_5N_3$ (s. u.). — $CuC_{12}H_7O_5N + 4H_2O$ (P., G. 16, 5). Hellblaue Prismen. — $BaC_{12}H_7O_5N$. Krystalle (P., G. 16, 5).

Verbindungen $C_{34}H_{19}O_5N_3$ (vielleicht Phthalylasparaginsäure-mono-diphenylamide $C_8H_4O_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ oder $C_8H_4O_2N \cdot CH[CO \cdot N(C_6H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CO_2H$). B. Drei Verbindungen $C_{34}H_{19}O_5N_3$ erhält man beim Eintragen von Phthalylasparaginsäure in auf 190—200° erhitztes Diphenylamin und Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 180° (PIUTTI, G. 16, 10).

a) Verbindung $C_{34}H_{19}O_5N_3$ vom Schmelzpunkt 112°. Nadeln mit $2H_2O$. Schmilzt bei 112° unter Abgabe von Wasser; das wasserfreie Produkt schmilzt bei 178—180° (P., G. 16, 12). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100°. Erhitzt man mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100°, so erhält man neben anderen Produkten Asparaginsäure-mono-diphenylamid vom Schmelzpunkt 230° (Bd. XII, S. 560). — $AgC_{34}H_{17}O_5N_3$. Krystalle.

b) Verbindung $C_{34}H_{19}O_5N_3$ vom Schmelzpunkt 193—194°. B. Entsteht auch beim Erhitzen eines Gemisches der beiden isomeren Verbindungen vom Schmelzpunkt 112° und Schmelzpunkt 203—204° auf 180° (P., G. 16, 14). — Krystalle mit $1H_2O$. F: 193—194°. Verwittert über Schwefelsäure. — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen der Schmelze auf 170—180°. Wird beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 160—180° gespalten. — Ammoniumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol. — $AgC_{34}H_{17}O_5N_3$. Krystallin.

c) Verbindung $C_{34}H_{19}O_5N_3$ vom Schmelzpunkt 203—204°. Prismen oder Tafeln. F: 203 bis 204° (P., G. 16, 12). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen der Schmelze auf 170—180°. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 180° Asparaginsäure-mono-diphenylamid vom Schmelzpunkt ca. 160° (Bd. XII, S. 560) neben anderen Produkten. Reagiert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd wie die isomeren Verbindungen (s. o.). — Ammoniumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. — $AgC_{34}H_{17}O_5N_3$. Krystallin.

Verbindungen $C_{36}H_{17}O_5N_3$ (vielleicht Phthalylasparaginsäure-bis-diphenylamide $C_8H_4O_2N \cdot CH[CO \cdot N(C_6H_5)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$ oder $C_8H_4O_2N \cdot HC \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\underset{>}{C}}[N(C_6H_5)_2]_2}$ oder $C_8H_4O_2N \cdot HC \cdot CO$). B. Zwei Verbindungen $C_{36}H_{17}O_5N_3$ erhält man beim Erhitzen

von 1 Teil Phthalylasparaginsäure mit 2 Teilen Diphenylamin auf 185—190° (PIUTTI, G. 16, 19); die beiden Verbindungen entstehen auch aus den drei Verbindungen $C_{34}H_{19}O_5N_3$ (s. o.) beim Erhitzen auf 180° (P., G. 16, 20). — Die eine krystallisiert in Nadeln (aus Alkohol); F: 273°, die andere in Prismen (aus Alkohol); F: 286°. — Beide Verbindungen zersetzen sich beim Kochen mit Kalilauge sowie beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200°. Beim Erhitzen auf 200° sowie beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 125° erhält man aus beiden Verbindungen Fumarsäure-bis-diphenylamid (Bd. XII, S. 305).

γ -Phthalimido-äthylmalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{19}O_6N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von Natriummalonester mit N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid in Alkohol (ASCHAN, B. 24, 2449; E. FISCHER, B. 34, 2901). — Blättchen oder Prismen (aus Ligroin). F: 42—44°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (A.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Belichtung α -Brom- γ -phthalimido-äthylmalonsäure-diäthylester (F.). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,13) auf 170—180° Phthalsäure, γ -Amino-buttersäure, Äthylchlorid und Kohlensäure (A.).

α -Brom- γ -phthalimido-äthylmalonsäure-diäthylester $C_{17}H_{19}O_6NBr = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Behandeln von γ -Phthalimido-äthylmalonsäure-diäthylester mit Brom in Chloroform unter Belichtung (E. FISCHER, B. 34, 2901). — Prismen (aus Alkohol). F: 76—78° (korr.); zersetzt sich gegen 220—230°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin. — Wird durch alkoh. Kalilauge sofort zersetzt. Liefert beim Erwärmen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 50—55° und folgenden Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 140—150° α -Brom- γ -phthalimido-buttersäure.

δ -Phthalimido-propylmalonsäure-diäthylester $C_{18}H_{21}O_6N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von Natriummalonester mit N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid in Alkohol (GABRIEL, B. 23, 1768). — Tafeln (aus Ligroin). Monoklin prismatisch (Fock, B. 23, 1768; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 743). F: 46—48° (G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (G.). — Liefert

beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,13) auf 180—190° δ -Amino-*n*-valeriansäure, Phthalsäure, Äthylchlorid und Kohlensäure (G.). Beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Belichtung erhält man α -Brom- δ -phthalimido-propylmalonsäure-diäthylester (E. FISCHER, B. 34, 457).

α -Brom- δ -phthalimido-propylmalonsäure $C_{14}H_{15}O_6NBr = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2H)_2$. B. Aus dem Diäthylester (s. u.) beim Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) auf 50° (E. FISCHER, B. 34, 460). — Krystallpulver mit 2(?) H_2O (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser teilweise beim Trocknen im Vakuum. Schmilzt bei längerem Erhitzen auf 100° unter teilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen auf 140—145° α -Brom- δ -phthalimido-*n*-valeriansäure.

Diäthylester $C_{16}H_{20}O_6NBr = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CBr(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus δ -Phthalimido-propylmalonsäure-diäthylester beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Belichtung (E. FISCHER, B. 34, 457). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 51° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in heißem Petroläther. — Zersetzt sich bei höherer Temperatur sowie bei Einw. von alkoh. Kalilauge. Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° und folgenden Behandeln mit Salzsäure (D: 1,19) bei 100° Pyrrolidin- α -carbonsäure und Phthalsäure.

ϵ -Phthalimido-butylmalonsäure $C_{15}H_{19}O_6N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Aus dem Diäthylester durch kurzes Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (GABRIEL, COLMAN, B. 41, 2015; ALBERT, B. 42, 556). — Nadeln (aus Essigester + Benzol). F: 127° (Zers.) (A.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in ϵ -Phthalimido-*n*-capronsäure über (G., C.; A.).

Diäthylester $C_{16}H_{23}O_6N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von Natriummalonester mit N-[δ -Brom-butyl]-phthalimid in Alkohol (GABRIEL, MAASS, B. 32, 1269; ALBERT, B. 42, 556). — Nadeln (aus Petroläther). F: 46° (A.).

ζ -Phthalimido-*n*-amylmalonsäure $C_{16}H_{17}O_6N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH(CO_2H)_2$. B. Beim Kochen von N-[ϵ -Jod-*n*-amyl]-phthalimid mit Natriummalonester in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (GABRIEL, B. 42, 4052). — Tafeln (aus Wasser). F: 153° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen auf 170° ζ -Phthalimido- δ -nonthsäure.

Äthyl- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-malonsäure-diäthylester $C_{20}H_{25}O_6N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid mit der Natriumverbindung des Äthylmalonsäure-diäthylesters in Alkohol (ASCHAN, B. 23, 3692). — Prismen (aus Ligroin). F: 62° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,13) auf 160° ζ -Amino-hexan- γ -carbonsäure.

Propyl- $[\gamma$ -phthalimido-propyl]-malonsäure-diäthylester $C_{21}H_{27}O_6N = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3 \cdot C_2H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid mit der Natriumverbindung des Propylmalonsäurediäthylesters in Alkohol (ASCHAN, B. 23, 3698). — Prismen (aus Methanol). F: 57° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,13) auf 190° α -Amino-heptan- δ -carbonsäure.

α -Phthalimido-allylmalonsäure-diäthylester $C_{18}H_{19}O_6N = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_2 \cdot CH \cdot CH_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Behandeln der Natriumverbindung des Phthalimidomalonsäure-diäthylesters mit Allyljodid (SÖRENSEN, B. 41, 3388). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 61,5—62° (MAQUENNEScher Block).

4-Phthalimido-phthalsäure-dimethylester $C_{18}H_{13}O_6N = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$. B. Aus N-[3,4-Dicarbomethoxy-phenyl]-phthalamidsäure (Bd. XIV, S. 555) beim Erhitzen auf 180—200° (BOGERT, RENSHAW, Am. Soc. 30, 1143). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 174° (korr.). Löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und heißem Alkohol, schwer löslich in siedendem Wasser, Schwefelkohlenstoff, Äther und Petroläther.

α -Phthalimido-benzylmalonsäure-diäthylester $C_{22}H_{21}O_6N = C_8H_4O_2N \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Aus der Natriumverbindung des Phthalimidomalonsäure-diäthylesters

beim Kochen mit Benzylchlorid (SÖRENSEN, *C.* 1903 II, 33). — Prismen (aus Alkohol). F: 105–106°. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge α -[2-Carboxy-benzamino]-benzylmalonsäure (Bd. XIV, S. 562).

3.5-Dibrom- α -phthalimido-benzylmalonsäure-diäthylester $C_{22}H_{19}O_6NBr_2 = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4Br)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phthalimido-malonsäure-diäthylesters beim Erhitzen mit 3.5-Dibrom-benzylbromid auf 140–150° (WHEELER, CLAPP, *Am.* 40, 341). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 144–145°. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbad 3.5-Dibrom- α -[2-carboxy-benzamino]-benzylmalonsäure.

4-Jod- α -phthalimido-benzylmalonsäure-diäthylester $C_{22}H_{20}O_6NI = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4I)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phthalimidomalonsäure-diäthylesters beim Erhitzen mit 4-Jod-benzylbromid anfangs auf 130–140°, dann auf 150° bis 160° (WHEELER, CLAPP, *Am.* 40, 461). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 112°. Unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge N-[2-Carboxy-benzoyl]- β -[4-jod-phenyl]-alanin (Bd. XIV, S. 506) und α -Amino- β -[4-jod-phenyl]-propionsäure. Spaltet beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure sowie bei längerem Kochen mit wäßr. Kalilauge Jod ab.

[γ -Phthalimido-propyl]-benzyl-malonsäure-diäthylester $C_{25}H_{27}O_6N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Beim Erhitzen von N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid mit Natrium-Benzylmalonsäure-diäthylester in Alkohol auf dem Wasserbad (ASCHAN, *B.* 23, 3694). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 108–110°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,13) im Rohr auf 190–195° δ -Amino- α -benzyl-n-valeriansäure.

α -Phthalimido-butan- α,α,δ -tricarbonsäure- α,α -diäthylester- δ -nitril, α -Phthalimido- δ -cyan-propylmalonsäure-diäthylester $C_{19}H_{20}O_6N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus der Natriumverbindung des Phthalimidomalonsäure-diäthylesters beim Erhitzen mit γ -Chlor-buttersäure-nitril auf 160–165° (SÖRENSEN, *C.* 1903 II, 33). — Krystalle (aus Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester und heißem Alkohol, löslich in Äther und Eisessig, schwer löslich in Petroläther und Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge und folgenden Behandeln mit konz. Salzsäure α -Amino-adipinsäure.

f) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit Oxy-oxo-carbonsäuren.

α -Phthalimido- β -[äthylmercapto-imino-methylimino]-propionsäure, S-Äthyl-N-[β -phthalimido- β -carboxy-äthyliden]-isothioharnstoff bzw. α -Phthalimido- β -[S-äthyl-isothioureido]-acrylsäure, S-Äthyl-N-[β -phthalimido- β -carboxy-vinyl]-isothioharnstoff $C_{14}H_{15}O_4N_2S = C_6H_4O_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH:N \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ bzw. $C_6H_4O_2N \cdot C(CO_2H) \cdot CH \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot S \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 5-Phthalimido-4-oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin (Syst. No. 3775) beim Lösen in Alkalien und Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure (JOHNSON, CLAPP, *Am.* 33, 143). — Prismen (aus Alkohol). F: 130–131°. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 5-Phthalimido-4-oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin zurück.

γ -Phthalimido-acetessigsäure-äthylester $C_{14}H_{15}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Phthalylglycylchlorid beim Behandeln mit Natriummalonester in Benzol (GABRIEL, COLMAN, *B.* 42, 1245). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110°. Mäßig löslich in kaltem Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) Phthalimidoaceton.

[β -Phthalimido-propionyl]-essigsäure-äthylester $C_{15}H_{15}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus β -Phthalimido-propionsäure-chlorid beim Behandeln mit Natriummalonester in Benzol (GABRIEL, COLMAN, *B.* 42, 1245). — Prismen (aus Methanol). F: 121–122°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure Methyl-[β -amino-äthyl]-keton.

α -[γ -Phthalimido-propyl]-acetessigsäure-äthylester $C_{17}H_{19}O_5N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid mit Natriumacetessigester in Alkohol (GABRIEL, *B.* 42, 1243). — Schuppen (aus Alkohol und Äther). F: 65°. — Liefert beim Kochen mit 20%iger Salzsäure 2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin neben einem Öl, das vielleicht Methyl-[δ -phthalimido-butyl]-keton enthält und beim Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure im Rohr auf ca. 170° ebenfalls 2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin liefert.

Acetyl-phthalimidoacetyl-essigsäure-äthylester, α -Phthalylglycyl-acetessigsäure-äthylester $C_{16}H_{18}O_6N = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Die Natriumverbindung entsteht aus Phthalylglycylchlorid beim Erhitzen mit 2 Mol Natriumacetessigester in Benzol oder Äther (SCHREIBER, *B.* 42, 1442). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135–136°. — Liefert bei Einw. von Eisessig ein Produkt vom Schmelzpunkt 128°. Bei der Reaktion mit Phenylhydrazin entstehen zwei Produkte, die bei 138° bzw. 168° schmelzen. — Die alkoh. Lösung wird bei Einw. von Ferrichlorid rot.

g) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen sowie isocyclischen Oxy-sulfonsäuren.

β -Phthalimido-äthan- α -sulfonsäure, Phthalyltaurin $C_{10}H_9O_5NS = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von Taurin-Kalium mit Phthalsäureanhydrid auf 160° (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *G.* 18, 325; *A.* 248, 159). Phthalyltaurin bildet sich beim Erwärmen von 1 Tl. Bis- $[\beta$ -phthalimido-äthyl]-disulfid (S. 471) mit 4 Tln. Salpetersäure (D: 1,25) auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* 24, 1116). — Krystalle mit $1\frac{1}{2}H_2O$ (aus Essigester) (G.). Schmilzt gegen 100° zu einer trüben Flüssigkeit, die bei 102–103° klar wird; leicht löslich in Wasser und Alkohol (G.). — $KC_{10}H_9O_5NS + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus siedendem Wasser). Monoklin prismatisch (BRUGNATELLI bei P., M.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 715).

γ -Phthalimido-propan- α -sulfonsäure $C_{11}H_{11}O_5NS = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$. *B.* Beim Digerieren von N- $[\gamma$ -Mercapto-propyl]-phthalimid mit konz. Salpetersäure (LEHMANN, *B.* 27, 2173). — Blättchen mit $1\frac{1}{2}H_2O$ (aus Essigester). F: 107–108°.

4-Phthalimido-benzol-sulfonsäure-(1), Phthalylsulfanilsäure $C_{11}H_9O_5NS = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei allmählichem Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit sulfanilsaurem Natrium auf 250° (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *G.* 18, 315; *A.* 248, 153). — Nur in Form von Salzen bekannt. Beim Erwärmen des Bariumsalzes mit verd. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Phthalsäure und Sulfanilsäure. Das Natriumsalz zerfällt beim Erwärmen mit Ammoniak in Phthalimid und sulfanilsaures Natrium. — $NH_4C_{11}H_9O_5NS$. Prismen (aus Alkohol). — $NaC_{11}H_9O_5NS$. Nadeln (aus siedendem Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — $Ba(C_{11}H_9O_5NS)_2$. Prismen (aus Wasser).

4-Phthalimido-naphthalin-sulfonsäure-(1), Phthalylnaphthionsäure $C_{18}H_{11}O_5NS = C_6H_4O_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$. *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von naphthionsaurem Kalium mit Phthalsäureanhydrid auf 150–160° (PELLIZZARI, MATTEUCCI, *G.* 18, 321; *A.* 248, 157). — $KC_{18}H_{11}O_5NS + 3H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser).

h) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit acyclischen sowie isocyclischen Oxy-aminen, Oxy-oxo-aminen, Amino-oxy-carbonsäuren und Amino-oxy-oxo-carbonsäuren.

α -Anilino- β -phthalimido-äthan, N- $[\beta$ -Anilino-äthyl]-phthalimid $C_{16}H_{13}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Neben Bis- $[\beta$ -phthalimido-äthyl]-anilin beim Erhitzen von Anilin mit N- $[\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid (GABRIEL, *B.* 22, 2224). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 99–100°. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Wird von Alkalilauge erst beim Erwärmen gelöst; aus der alkal. Lösung wird durch Salzsäure (nicht rein erhaltene) N- $[\beta$ -Anilino-äthyl]-phthalamidsäure vom Schmelzpunkt 120–130° gefällt.

α -Methylanilino- β -phthalimido-äthan, N- $[\beta$ -Methylanilino-äthyl]-phthalimid $C_{17}H_{15}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Methylanilin mit N- $[\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid auf 160–170° (NEWMAN, *B.* 24, 2199). — Grünlichgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 104–105°. Sehr leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und heißem Alkohol, schwer in Äther und kaltem Alkohol.

α -o-Toluidino- β -phthalimido-äthan, N- $[\beta$ -o-Toluidino-äthyl]-phthalimid $C_{17}H_{15}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N- $[\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid mit o-Toluidin auf 130° (NEWMAN, *B.* 24, 2194). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

α -p-Toluidino- β -phthalimido-äthan, N- $[\beta$ -p-Toluidino-äthyl]-phthalimid $C_{17}H_{15}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben Bis- $[\beta$ -phthalimido-äthyl]-p-toluidin beim Erhitzen von N- $[\beta$ -Brom-äthyl]-phthalimid mit p-Toluidin auf 140° (NEWMAN, *B.* 24, 2195). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 96°. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwer in Äther und kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

α -[asymm.-m-Xylidino]- β -phthalimido-äthan, N-[β -(asymm.-m-Xylidino)-äthyl]-phthalimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid mit asymm. m-Xylidin auf 140° (NEWMAN, B. 24, 2197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. Sehr leicht löslich in Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol und Äther.

α -Pseudocumidino- β -phthalimido-äthan, N-[β -Pseudocumidino-äthyl]-phthalimid $C_{18}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid mit Pseudocumidin auf 160° (NEWMAN, B. 24, 2198). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

α -[α -Naphthylamino]- β -phthalimido-äthan, N-[β -(α -Naphthylamino)-äthyl]-phthalimid $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Beim Erhitzen von N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid mit α -Naphthylamin auf 160° (N., B. 24, 2198). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Äther.

α -[β -Naphthylamino]- β -phthalimido-äthan, N-[β -(β -Naphthylamino)-äthyl]-phthalimid $C_{20}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$. B. Beim Erhitzen von N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid mit β -Naphthylamin auf 150° (N., B. 24, 2199). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

α -o-Anisidino- β -phthalimido-äthan, N-[β -o-Anisidino-äthyl]-phthalimid $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von o-Anisidin mit N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid auf 150° (DIEFENBACH, B. 27, 929). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 118—119°.

α , β -Diphthalimido-äthan, N,N'-Äthylen-di-phthalimid, N,N';N',N'-Diphthalyl-äthylendiamin $C_{18}H_{14}O_4N_4 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Äthylendiamin in Benzol im Rohr auf 100° (ANDERLINI, G. 24 I, 406). Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit Äthylenbromid im Rohr auf 200° (GABRIEL, B. 20, 2225). — Nadeln (aus Eisessig). F: 232° (G.), 243—244° (A.). Destilliert unzersetzt; leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (A.). — Beim Digerieren mit rauchender Salzsäure bei 200° erfolgt Spaltung in Phthalsäure und Äthylendiamin (G.).

Bis-[β -phthalimido-äthyl]-anilin $C_{20}H_{14}O_4N_3 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$. B. Entsteht neben N-[β -Anilino-äthyl]-phthalimid beim Erhitzen von Anilin mit N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid (GABRIEL, B. 22, 2224). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 210—211°. Schwer löslich in Alkohol. — Wird beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) in Phthalsäure und Bis-[β -amino-äthyl]-anilin (Bd. XII, S. 547) gespalten.

Bis-[β -phthalimido-äthyl]-p-toluidin $C_{22}H_{20}O_4N_3 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Entsteht neben N-[β -p-Toluidino-äthyl]-phthalimid beim Erhitzen von N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid mit p-Toluidin auf 140° (NEWMAN, B. 24, 2195). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 200°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin.

Tris-[β -phthalimido-äthyl]-amin $C_{30}H_{24}O_6N_4 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N$. B. Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in geschmolzenes N-[β -Brom-äthyl]-phthalimid (RISTENPART, B. 29, 2530). — Krystallinisches Pulver (aus Eisessig). F: 187,5°. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° in Phthalsäure und Tris-[β -amino-äthyl]-amin (Bd. IV, S. 256). — $C_{30}H_{24}O_6N_4 + HCl$. Nadeln (aus Eisessig). F: 244,5°. — $C_{30}H_{24}O_6N_4 + HBr$. Krystalle (aus Eisessig). F: 235°.

β -Anilino- α -phthalimido-propan, N-[β -Anilino-propyl]-phthalimid $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Entsteht in geringer Menge neben viel Phthalanil beim Kochen von N-[β -Brom-propyl]-phthalimid mit Anilin (SEITZ, B. 24, 2630). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 93°.

α -Anilino- γ -phthalimido-propan, N-[γ -Anilino-propyl]-phthalimid $C_{17}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Neben Bis-[γ -phthalimido-propyl]-anilin beim Erhitzen von N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid mit Anilin auf 150° (GOLDENRING, B. 23, 1168). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 87—89°. Sehr schwer löslich in siedendem Ligroin, leicht in Alkohol und Benzol.

α -p-Toluidino- γ -phthalimido-propan, N-[γ -p-Toluidino-propyl]-phthalimid $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von 1 Mol N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid mit 2 Mol p-Toluidin auf 150° (FRÄNKEL, B. 30, 2498). — Citronengelbe Nadeln (aus Essigester). F: 134—136°. Sehr schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 125° N-[γ -Jod-propyl]-phthalimid und Methyl-p-toluidin. — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 198°. Wird durch Wasser in seine Komponenten gespalten.

α -[Methyl-p-toluidino]- γ -phthalimido-propan, N-[γ -(Methyl-p-toluidino)-propyl]-phthalimid $C_{19}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid mit Methyl-p-toluidin auf 170° (FR., B. 30, 2505). — Gelbe Tafelchen (aus Essigester). F: 125°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

α -Piperidino- γ -phthalimido-propan, N-[γ -Piperidino-propyl]-phthalimid, N-[γ -Phthalimido-propyl]-piperidin $C_{16}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_5H_{10}$. B. Beim Behandeln von 2 Mol Piperidin mit 1 Mol N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid (v. BRAUN, B. 42, 2051). — Krystallpulver (aus Ligroin). F: 50°. Reaktion mit Bromcyan: v. B. — Pikrat $C_{16}H_{20}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. F: 190°. Sehr schwer löslich in warmem Alkohol.

α, γ -Diphthalimido-propan, N,N'-Trimethylen-di-phthalimid, N,N;N',N'-Diphthalyl-trimethylen-diamin $C_{19}H_{16}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. B. Beim Erhitzen von 1 Mol Trimethylenbromid mit 2 Mol Phthalimid-Kalium auf 170° (GABRIEL, WEINER, B. 21, 2669). — Nadeln. F: 197—198°. Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Alkohol, leichter in heißem Eisessig.

Bis-[γ -phthalimido-propyl]-anilin $C_{18}H_{18}O_4N_2 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$. B. Neben N-[γ -Anilino-propyl]-phthalimid beim Erhitzen von N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid mit Anilin auf 150° (GOLDENRING, B. 23, 1168). — Gelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 144—145°.

Bis-[γ -phthalimido-propyl]-p-toluidin $C_{20}H_{20}O_4N_2 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid und p-Toluidin auf 150° (FRÄNKEL, B. 30, 2498). — Gelbe Nadeln. F: 124°. Schwer löslich in Alkohol.

β -Chlor- α, γ -diphthalimido-propan, N,N'-[β -Chlor-trimethylen]-di-phthalimid $C_{19}H_{15}O_4N_2Cl = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. B. Bei der Einw. von Phosphor-pentachlorid auf N,N'-[β -Oxy-trimethylen]-di-phthalimid in Benzol (GABRIEL, MICHELS, B. 25, 3056). — Säulen (aus Eisessig). F: 208—209°. — Beim Erhitzen mit Phthalimid-Kalium entsteht α, β, γ -Triphthalimido-propan.

α, β, γ -Triphthalimido-propan $C_{27}H_{17}O_6N_3 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(NC_6H_4O_2) \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. B. Beim Erhitzen von β -Chlor- α, γ -diphthalimido-propan mit Phthalimid-Kalium auf 215° bis 225° (G., M., B. 25, 3057). — Nadeln (aus Eisessig). F: 226—227°.

α -Anilino- ε -phthalimido-pentan, N-[ε -Anilino-n-amy]-phthalimid, N-Phenyl-N',N'-phthalyl-cadaverin $C_{19}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von N-[ε -Brom-n-amy]-phthalimid mit Anilin auf 150° (MANASSE, B. 35, 1371). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sonst löslich.

α -Benzamino- ε -phthalimido-pentan, N-[ε -Benzamino-n-amy]-phthalimid, N-Benzoyl-N',N'-phthalyl-cadaverin $C_{30}H_{30}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Phthalimid-Kalium mit N-[ε -Chlor-n-amy]-benzamid (Bd. IX, S. 203) auf 190—200° (v. BRAUN, B. 42, 1435). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 125° Benzoesäure, Phthalsäure, Pentamethylen-diamin und N-Monobenzoyl-pentamethylen-diamin.

α, ε -Diphthalimido-pentan, N,N'-Pentamethylen-di-phthalimid, N,N;N',N'-Diphthalyl-pentamethylen-diamin, N,N;N',N'-Diphthalyl-cadaverin $C_{31}H_{26}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. B. Beim Erhitzen von Pentamethylen-dichlorid mit Phthalimid-Kalium auf 190—200° (v. BRAUN, B. 37, 3584). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 186°; leicht löslich in heißem Chloroform; sonst sehr schwer löslich (v. B., B. 37, 3585). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 140—145° Phthalsäure, Pentamethylen-diamin und sehr wenig (nicht näher beschriebenes) N,N-Phthalyl-pentamethylen-diamin (v. B., B. 42, 1436; vgl. B. 37, 3587).

α, κ -Diphthalimido-decan, N,N'-Dekamethylen-di-phthalimid, N,N;N',N'-Diphthalyl-dekamethylen-diamin $C_{36}H_{32}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. B. Beim Erhitzen von 1.10-Dijod-decan mit Phthalimid-Kalium auf 180—190° (v. BRAUN, B. 42, 4551). — F: 136°. Leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 180° 1.10-Diamino-decan.

N-[2-Amino-phenyl]-phthalimid, N,N-Phthalyl-o-phenylen-diamin $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. B. Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-phenyl]-phthalimid mit Eisenpulver und Essigsäure in heißer alkoholischer Lösung (R. MEYER, J. MATER, A. 327, 50) oder mit hydroschwefligsaurem Natrium $Na_2S_2O_4$ in heißer Aceton-Lösung (RUPE, THIESS,

B. 42, 4303. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189° (R., TH.). Leicht löslich in Essigsäure, Alkohol und Aceton, schwer in heißem, fast unlöslich in kaltem Wasser (R., TH.). — Gibt beim Diazotieren und Kuppeln der Diazoniumverbindung mit Resorcin 2.4-Dioxy-2'-phthalimido-azobenzol (R., TH.). Wird bei längerem Kochen mit Alkalilauge aufgespalten (R., TH.).

N-[2-Acetamino-phenyl]-phthalimid, N-Acetyl-N'-N'-phthalyl-o-phenylendiamin $C_{15}H_{15}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. **B.** Beim Kochen von N-[2-Amino-phenyl]-phthalimid mit Acetanhydrid (RUPE, THIESS, **B. 42, 4304**). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°.

N-N'-o-Phenylen-di-phthalimid, N.N;N'-N'-Diphthalyl-o-phenylendiamin $C_{22}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NC_6H_4O_2$. **B.** Entsteht als Hauptprodukt neben N-N'-Bis-[2-amino-phenyl]-phthalimid (Bd. XIII, S. 22) und 2-[Benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 3650) beim Erwärmen von o-Phenylendiamin mit Phthalylchlorid (R. MEYER, JÄGER, **A. 347, 51**; vgl. THIELE, FALK, **A. 347, 116, 128**). Neben 2-[Benzimidazolyl-(2)]-benzoesäure beim Erhitzen äquimolekularer Mengen o-Phenylendiamin und Phthalsäureanhydrid in absolut-alkoholischer Lösung (R. M., J. MAIER, **A. 327, 41**; vgl. TH., F.). — Tafeln (aus Eisessig). F: 292°; unlöslich in Alkohol (R. M., J. M.).

N-[3-Amino-phenyl]-phthalimid, N.N-Phthalyl-m-phenylendiamin $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. **B.** Neben N.N;N'-N'-Diphthalyl-m-phenylendiamin beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen Phthalsäureanhydrid und m-Phenylendiamin (BIEDERMANN, **B. 10, 1164**) oder beim Erhitzen der Komponenten in absolut-alkoholischer Lösung in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (R. MEYER, J. MAIER, **A. 327, 42**). Bei der Reduktion von N-[3-Nitro-phenyl]-phthalimid mit Eisen und Essigsäure in wäßrigem Aceton (R. M., J. M., **A. 327, 51**). — Hellgelbe Nadeln. F: 190° (R. M., J. M.).

N-[3-Dimethylamino-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. **B.** Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin in Alkohol bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (GRANDMOUGIN, LANG, **B. 42, 4019**). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 144°.

N-[3-Diäthylamino-phenyl]-phthalimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. **B.** Analog N-[3-Dimethylamino-phenyl]-phthalimid (G., L., **B. 42, 4019**). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120°.

N.N'-m-Phenylen-pyrocinchonimid-phthalimid, N.N-Pyrocinchonyl-N'-N'-phthalyl-m-phenylendiamin $C_{30}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{matrix} \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot \begin{matrix} CO \cdot C \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \cdot C \cdot CH_3 \end{matrix}$. **B.** Durch Verschmelzen von m-Phenylendiamin mit Phthalsäureanhydrid und Pyrocinchonsäureanhydrid im Kohlendioxid-Strom bei 150—180° (ROSSI, **G. 34 II, 451**). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Aceton), Prismen (aus Benzol). F: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Chloroform und in Benzol in der Wärme.

N.N'-m-Phenylen-di-phthalimid, N.N;N'-N'-Diphthalyl-m-phenylendiamin $C_{22}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NC_6H_4O_2$. **B.** Neben N.N-Phthalyl-m-phenylendiamin aus Phthalsäureanhydrid und m-Phenylendiamin beim Verschmelzen (BIEDERMANN, **B. 10, 1164**) oder beim Kochen in absolut-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (R. MEYER, J. MAIER, **A. 327, 42**). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). F: 318° (LIEB, SCHWARZER, **M. 41 [1920], 576**), 320° (R. M., J. M.). Sublimiert bei sehr hoher Temperatur (B.). Unlöslich in Alkohol (R. M., J. M.).

N-[4-Amino-phenyl]-phthalimid, N.N-Phthalyl-p-phenylendiamin $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. **B.** Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von p-Phenylendiamin und Phthalylchlorid in Eisessig (R. MEYER, JÄGER, **A. 347, 54**). Neben N.N;N'-N'-Diphthalyl-p-phenylendiamin aus äquimolekularen Mengen von p-Phenylendiamin und Phthalsäureanhydrid beim Verschmelzen (BIEDERMANN, **B. 10, 1163**) oder beim Kochen in absolut-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (R. M., J. MAIER, **A. 327, 43**). Bei der Reduktion von N-[4-Nitro-phenyl]-phthalimid mit Eisen und Essigsäure in wässrigem Aceton (R. M., J. M., **A. 327, 53**). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 250° (R. M., J. M.).

N-[4-Dimethylamino-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. **B.** Beim Erhitzen von N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin mit Phthalsäureanhydrid in Alkohol bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat (GRANDMOUGIN, LANG, **B. 42, 4019**). — Gelbe Nadeln. F: 255°.

N-[4-Diäthylamino-phenyl]-phthalimid $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$. **B.** Analog N-[4-Dimethylamino-phenyl]-phthalimid (G., L., **B. 42, 4019**). — Tiefgelbe Nadeln. F: 217°.

N-[4-Anilino-phenyl]-phthalimid, 4-Phthalimido-diphenylamin $C_{20}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4-Amino-diphenylamin und Phthalsäure auf 180° (HEUCKE, A. 255, 191). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 270° .

N-[4-Acetamino-phenyl]-phthalimid, N-Acetyl-N'-N'-phthalyl-p-phenylen-diamin $C_{16}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Neben N-[4-Acetamino-phenyl]-phthalimidssäure beim Kochen von N-Acetyl-p-phenylen-diamin mit Phthalsäureanhydrid und Wasser (CHAZEL, B. 40, 3179). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 270° . Leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Wasser und Äther. — Gibt bei der Nitrierung mit Kaliumnitrat in konz. schwefelsaurer Lösung unter Kühlung N-[2-Nitro-4-acetamino-phenyl]-phthalimid, bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung N-[3-Nitro-4-acetamino-phenyl]-phthalimid.

N.N'-p-Phenylene-pyrocinchonimid-phthalimid, N.N'-Pyrocinchonyl-N'-N'-phthalyl-p-phenylen-diamin $C_{30}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot \begin{smallmatrix} CO \cdot C \cdot CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \cdot C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Durch Verschmelzen von p-Phenylen-diamin mit Pyrocinchonsäureanhydrid und Phthalsäureanhydrid im Kohlendioxid-Strom bei $150-180^\circ$ (ROSSI, G. 34 II, 452). — Farblose Nadeln (aus Benzol). *F.*: $274-275^\circ$. Löslich in warmem Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Aceton und Benzol.

N.N'-p-Phenylene-di-phthalimid, N.N';N'.N'-Diphthalyl-p-phenylen-diamin $C_{22}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NC_6H_4O_2$. *B.* Beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit p-Phenylen-diamin in Eisessig (R. MEYER, JAEGER, A. 347, 53). Aus Phthalsäureanhydrid und p-Phenylen-diamin beim Verschmelzen (BIEDERMANN, B. 10, 1163) oder beim Kochen in absolut-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat oder in Essigester-Lösung (R. MEYER, J. MAIER, A. 327, 43, 44). — Nadeln (aus Aceton oder Essigsäure), Nadeln oder Tafeln (aus Benzoesäureäthylester). *F.*: 356° (R. M., J.), 361° (unkorr.) (LIEB, SCHWARZER, M. 41 [1920], 576). Fast unlöslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer löslich in Amylalkohol; löst sich in konz. Salpetersäure ohne Veränderung (R. M., J.).

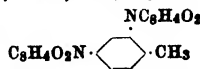
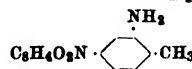
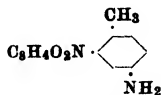
N-[2-Nitro-4-acetamino-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{11}O_4N_3 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrat auf N-[4-Acetamino-phenyl]-phthalimid in konz. Schwefelsäure bei -5° bis -10° (CHAZEL, B. 40, 3180). — Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 246° . Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Pyridin. Wird von Alkalilauge oder Alkalicarbonat-Lösung in der Kälte nicht gelöst. — Liefert bei mehrtägigem Stehenlassen mit Ammoniak oder wiederholtem Abdampfen mit Ammoniak N⁴-Acetyl-2-nitro-phenylen-diamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 121).

N-[3-Nitro-4-acetamino-phenyl]-phthalimid $C_{16}H_{11}O_4N_3 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Eintragen von N-[4-Acetamino-phenyl]-phthalimid bei -5° bis -10° in rauchende Salpetersäure (D: 1,5) (CHAZEL, B. 40, 3181). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: $248,5-249^\circ$. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Pyridin. In der Kälte unlöslich in Soda-Lösung, Ammoniak und anderen alkal. Lösungsmitteln. — Liefert bei mehrtägigem Stehenlassen mit Ammoniak, schneller beim Erhitzen mit Ammoniak N¹-Acetyl-2-nitro-phenylen-diamin-(1.4) (Bd. XIII, S. 121).

N-[5-Amino-2-methyl-phenyl]-phthalimid $C_{15}H_{13}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von N-[5-Nitro-2-methyl-phenyl]-phthalimid mit Eisen und Essigsäure (GEIGY & Co., D.R.P. 126964; C. 1902 I, 152; *Frdl.* 6, 757). — *F.*: 168° .

N-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-phthalimid $C_{15}H_{13}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von N-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-phthalimid mit Eisen und Essigsäure (GEIGY & Co., D.R.P. 126964; C. 1902 I, 152; *Frdl.* 6, 757). Neben N.N'-[asymm.-m-Toluylen]-di-phthalimid beim Zusammenschmelzen äquimolekularer Mengen von Phthalsäureanhydrid und 2.4-Diamino-toluol (BIEDERMANN, B. 10, 1160; G. & Co., D.R.P. 126964). Beim Einkochen der Lösung von Phthalsäureanhydrid und 2.4-Diamino-toluol in Alkohol (B., B. 10, 1162). Bei der Einw. von Phthalylchlorid auf salzsaures 2.4-Diamino-toluol (B., B. 10, 1162). — Goldgelbe Nadeln. *F.*: 192° ; unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol, in Nitrobenzol und Essigsäure (B.). — Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge oder konz. Salzsäure in 2.4-Diamino-toluol und Phthalsäure (B.). Überführung in einen orangebraunen, schwefelhaltigen Farbstoff: G. & Co., D.R.P. 126964, 128659; C. 1902 I, 152, 610; *Frdl.* 6, 756, 757. Überführung in einen Acridinfarbstoff: BASF, D.R.P. 141356; C. 1903 I, 1284; *Frdl.* 7, 317.

N.N'-[asymm.-m-Toluylen]-di-phthalimid, N.N';N'.N'-Diphthalyl-asymm.-m-toluylen-diamin $C_{22}H_{13}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben N-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-phthalimid beim Verschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit 2.4-Diamino-toluol (BIEDERMANN, B. 10, 1160).



Beim Behandeln von N-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-phthalimid mit Phthalsäureanhydrid (GRIGY & Co., D.R.P. 126964; C. 1902 I, 152; *Frdl.* 6, 756). — Krystalle (aus Eisessig). F: 232—233° (B.). Unlöslich in Wasser und Alkohol (B.). — Wird beim Kochen mit Natronlauge allmählich zersetzt (B.).

N.N'-[asymm.-o-Toluylen]-di-phthalimid, N.N;N'.N'-Di-phthalyl-asymm.-o-toluylendiamin $C_{23}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. $C_6H_4O_2N \cdot \text{C}_6H_4 \cdot C_6H_4O_2N$. B. Beim Erwärmen von 3,4-Diamino-toluol mit Phthalylchlorid (R. MEYER, JAEGER, A. 347, 52). Beim Erhitzen von 1 Tl. 3,4-Diamino-toluol mit 2 Tln. Phthalsäureanhydrid (LADENBURG, B. 10, 1125; vgl. BIEDERMANN, B. 10, 1165). — Prismen oder Tafeln (aus Eisessig). F: 268° (R. M., J.), 272° (B.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (L.).

N-[4-Dimethylamino-benzyl]-phthalimid $C_{17}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. B. Bei der Einw. von Dimethylanilin auf N-Oxymethyl-phthalimid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (TSCHERNIAC, D.R.P. 134979; C. 1902 II, 1084; *Frdl.* 6, 144). — F: 104—105°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° Phthalsäure und 4-Dimethylamino-benzylamin (Bd. XIII, S. 175).

N.N'-o-Xylylen-di-phthalimid, N.N;N'.N'-Diphthalyl-o-xylylendiamin $C_{24}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2)_2C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von 1 Tl. ω,ω' -Dibrom-o-xytol mit 2 Tln. Phthalimid-Kalium auf 200° (STRASSMANN, B. 21, 579). — Nadeln (aus Eisessig). F: 265—266° (GABRIEL, PINKUS, B. 26, 2213). — Beim Erhitzen mit roher Salzsäure im Rohr auf 200° entstehen Phthalsäure und o-Xylylendiamin (St.).

N.N'-m-Xylylen-di-phthalimid, N.N;N'.N'-Diphthalyl-m-xylylendiamin $C_{24}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2)_2C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von ω,ω' -Dibrom-m-xytol mit Phthalimid-Kalium auf 180—200° (BRÖMME, B. 21, 2704). — Nadeln (aus Eisessig). F: 237°. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200—220° entstehen Phthalsäure und m-Xylylendiamin.

N.N'-p-Xylylen-di-phthalimid, N.N;N'.N'-Diphthalyl-p-xylylendiamin $C_{24}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2)_2C_6H_4$. B. Beim Erhitzen von ω,ω' -Dibrom-p-xytol mit 2 Mol Phthalimid-Kalium auf 180—200° (LUSTIG, B. 28, 2987, 2991). — Nadeln (aus heißem Nitrobenzol). F: 279—280°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig.

2-Nitro-1,4'-diphthalimido-p-xytol $C_{24}H_{16}O_6N_3 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2)_2C_6H_3 \cdot NO_2$. B. Beim allmählichen Eintragen von N.N;N'.N'-Diphthalyl-p-xylylendiamin in rauchende Salpetersäure unter Eiskühlung (LUSTIG, B. 28, 2992). — Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 253—255°.

ω,ω' -Diphthalimido-mesitylen $C_{24}H_{16}O_4N_2 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2)_2C_6H_3$. B. Beim Erhitzen von 1 Mol ω,ω' -Dichlor- oder Dibrom-mesitylen mit 2 Mol Phthalimid-Kalium auf 220—240° (LANDAU, B. 25, 3016). — Nadeln (aus Eisessig). F: 244°. Fast unlöslich in Alkohol und anderen niedrigsiedenden Lösungsmitteln.

2-Amino-7-phthalimido-naphthalin, N.N-Phthalyl-naphthylendiamin-(2.7) $C_{18}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch bestimmt (KAUFLE, KARRER, B. 40, 3286). Zur Konstitution vgl. KUHN, JACOB, FURTER, A. 455 [1927], 256. — B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phthalsäureanhydrid und Naphthylendiamin-(2.7) mit Wasser (KAU., KAR., B. 40, 3264). — Gelbe Körner (aus Dimethylanilin). F: 249° (korr.); schwer löslich in Äther und Benzin, leicht in Chloroform, Nitrobenzol und Dimethylanilin (Ku., J., F.).

2.7-Diphthalimido-naphthalin, N.N;N'.N'-Diphthalyl-naphthylendiamin-(2.7) $C_{26}H_{14}O_4N_2 = (C_6H_4O_2N)_2C_{10}H_6$. B. Beim Erhitzen von Naphthylendiamin-(2.7) mit Phthalsäureanhydrid in geringem Überschuß auf 250° (KAUFLE, KARRER, B. 40, 3266). — Existiert in einer farblosen und in einer grünstichgelben Form, die beide bei 314° (korr.) schmelzen; aus siedendem Amylalkohol erhält man die gelbe Form in Stäbchen, durch längeres Kochen mit Pyridin die farblose Form in Krystallen von ähnlichem Habitus. Die farblose Form geht beim Umkrystallisieren aus siedendem Amylalkohol in die gelbe Form, die gelbe Form durch Umkrystallisieren aus Pyridin in die farblose Form über; aus Aceton (auch aus Pyridin) erhält man zuweilen beide Formen nebeneinander (KUHN, JACOB, FURTER, A. 455 [1927], 271).

2.4'-Diphthalimido-diphenyl, N.N;N'.N'-Diphthalyl-diphenylin $C_{28}H_{16}O_4N_2 = [C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4]_2$. Zur Konstitution vgl. LE FÈVRE, TURNER, Soc. 1926, 2476; KUHN, JACOB, FURTER, A. 455 [1927], 256. — B. Beim Erhitzen von Diphenylin mit 2 Mol Phthalsäureanhydrid auf 115—120° (REULAND, B. 22, 3013). — Blättchen (aus Eisessig). F: 255° bis 257° (R.).

4-Amino-4'-phthalimido-diphenyl, N,N-Phthalyl-benzidin $C_{30}H_{19}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Nitrobenzol bestimmt (KAUFLE, A. 351, 156). Zur Konstitution vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc. 1926*, 2476, 2482; KUHN, JACOB, FURTER, A. 455 [1927], 255, 261; SIRCAR, SEN-GUPTA, *J. Indian chem. Soc. 5*, 397; C. 1926 II, 2247; TURNER, *Soc. 1932*, 1294. — B. Bei mehrstündigem Kochen von Phthalsäureanhydrid mit Benzidin in wäßr. Suspension am Rückflußkühler (KOLLER, B. 37, 2882). — Körner (aus siedendem Nitrobenzol). F: 307° (korr.) (KU., J., FU.).

4,4'-Diphtalimido-diphenyl, N,N;N',N'-Diphtalyl-benzidin $C_{28}H_{19}O_4N_2 = [C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 -]_2$. Zur Konstitution vgl. SIMONYI, B. 47 [1914], 2657; LE FÈVRE, TURNER, *Soc. 1926*, 2476; KUHN, JACOB, FURTER, A. 455 [1927], 255, 262; SIRCAR, SEN-GUPTA, *J. Indian chem. Soc. 5*, 397, 399; C. 1926 II, 2247. — B. Beim Erhitzen von Benzidin mit Phthalsäureanhydrid auf 200° (GABRIEL, B. 11, 2262; BANDROWSKI, B. 17, 1182). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 1 Mol Hydrazobenzol mit 2 Mol Phthalsäureanhydrid auf 120–130° (B. 17, 1181). — Gelbe Spieße (aus siedendem Nitrobenzol). F: 394° (korr.) (KU., J., FU.). Sublimiert fast unzersetzt im Kohlendioxidstrom (B.). Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (B.). — Wird beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Phthalsäure und Benzidin gespalten (B.).

2,2'-Dibrom-4,4'-diphtalimido-diphenyl, N,N;N',N'-Diphtalyl-2,2'-dibrombenzidin $C_{28}H_{15}O_4N_2Br_2 = [C_6H_3O_2N \cdot C_6H_3Br -]_2$. B. Beim Verschmelzen von Phthalsäureanhydrid mit 2,2'-Dibrom-benzidin (GABRIEL, B. 11, 2262). — Krystallinischer Niederschlag (aus siedendem Eisessig). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

2'-Nitro-4-amino-4'-phthalimido-diphenyl, N,N-Phthalyl-2-nitrobenzidin $C_{20}H_{13}O_4N_3 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. LE FÈVRE, TURNER, *Soc. 1926*, 1759, 2042, 2046; 1928, 245, 246, 250. — B. Man versetzt eine Lösung von 16 g N,N-Phthalyl-benzidin in 160 cm³ konz. Schwefelsäure bei –5° bis –10° mit einer Lösung von 5 g Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure (KOLLER, B. 37, 2882). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 225°; unlöslich in Säuren und Alkalien (K.). — Gibt beim Kochen mit verd. Soda-Lösung N-[2-Nitro-4'-amino-diphenyl-yl-(4)]-phthalamidsäure (Bd. XIII, S. 235), beim Stehenlassen mit überschüssigem Ammoniak im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur 2-Nitro-benzidin (K.).

4,4'-Diphtalimido-diphenylmethan $C_{28}H_{19}O_2N_2 = (C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4)_2CH_2$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und 4,4'-Diamino-diphenylmethan beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Phthalsäurediäthylester im Rohr (KAUFLE, BOREL, B. 40, 3254). — Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 313° (korr.) (KUHN, JACOB, FURTER, A. 455 [1927], 268). Unlöslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Säuren und Alkalien (KAU., B.).

4,4'-Diphtalimido-dibenzyl, α,β-Bis-[4-phthalimido-phenyl]-äthan $C_{30}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 -]_2$. B. Aus Phthalsäureanhydrid und 4,4'-Diamino-dibenzyl beim Kochen mit Wasser oder beim Zusammenschmelzen (KAUFLE, BOREL, B. 40, 3255). — Kristalle (aus Benzoesäureester). Schmilzt oberhalb 330°. Löslich in Anisol, Nitrobenzol, Dimethylanilin, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Unlöslich in Säuren und Alkalilauge.

4,4'-Diphtalimido-3,3'-dimethyl-diphenyl, N,N;N',N'-Diphtalyl-o-tolidin $C_{30}H_{23}O_4N_2 = [C_6H_4O_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 -]_2$. B. Bei der Einw. von Phthalsäureanhydrid auf o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) (HOBBS, B. 21, 1066). — Nadeln (aus Benzol). F: 307°.

N,N'-[β-Oxy-trimethylen]-di-phthalimid, β,β'-Diphtalimido-isopropylalkohol $C_{19}H_{19}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. B. Beim Erhitzen von 2 Mol Phthalimid-Kalium mit 1 Mol α-Dichlorhydrin auf 145–150° (GOEDECKEMEYER, B. 21, 2689), zuletzt auf 160–180° (GABRIEL, B. 23, 224). — Nadeln (aus Eisessig). F: 205° (unkorr.); sehr leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser (GÖE.). — Beim Kochen mit Kalilauge entsteht β,β'-Bis-[2-carboxy-benzamino]-isopropylalkohol (Bd. IX, S. 813) (GÖE.). Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 165° (GÖE.) oder 200° (GA.) oder beim Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) auf 200–210° (GA.) in Phthalsäure und β-Oxy-trimethylen-diamin gespalten. Liefert beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf 200–210° β-Brom-trimethylen-diamin (GA.).

2,4,6-Triphthalimido-phenol $C_{30}H_{15}O_7N_3 = (C_6H_4O_2N)_3C_6H_2 \cdot OH$. B. Beim Schmelzen von Phthalsäureanhydrid mit salzsaurem 2,4,6-Triamino-phenol (PIUTTI, G. 16, 253). — Kristalle. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Unzersetzt löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure. — Löst sich in kalter Salpetersäure

(D: 1,48) unter Bildung von 2,6-Diphthalimido-p-chinon. Löst sich in Kalilauge unter Übergang in 2,4,6-Tris-[2-carboxy-benzamino]-phenol (Bd. XIII, S. 571). Mit Ammoniak bezw. Anilin entstehen Phthalimid bezw. Phthalanil und 2,4,6-Triamino-phenol.

2,4-Bis-phthalimidomethyl-phenol $C_{24}H_{18}O_6N_2 = (C_8H_4O_2N \cdot CH_2)_2C_6H_3 \cdot OH$. Zur Frage der Konstitution vgl. I. G. Farbenind., D.R.P. 442774; C. 1927 II, 505; *Frdl.* 15, 1701. — B. Neben anderen Produkten bei der Einw. von N-Oxymethyl-phthalimid auf Phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (TSCHERNIAC, D.R.P. 134979; C. 1902 II, 1084; *Frdl.* 6, 145). Bei der Einw. von Bis-phthalimidomethyl-äther auf Phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (TSCH., D.R.P. 134980; C. 1902 II, 1164; *Frdl.* 6, 145). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 295°; leicht löslich in kalten Alkalilauge (TSCH.).

2,6-Diphthalimido-hydrochinon $C_{22}H_{12}O_6N_2 = (C_8H_4O_2N)_2C_6H_2(OH)_2$. B. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von 2,6-Diphthalimido-p-chinon in Essigsäure (PIUTTI, G. 16, 254). — Prismen. Schmilzt noch nicht bei 310°. Löslich in kochendem Alkohol. — Liefert beim Lösen in kalter Salpetersäure 2,6-Diphthalimido-p-chinon zurück.

4-Amino-4'-phthalimido-3,3'-dimethoxy-diphenyl, N,N'-Phthalyl-o-dianisidin $C_{22}H_{18}O_4N_2 = C_8H_4O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch bestimmt (KAUFLER, BOREL, B. 40, 3253). Zur Konstitution vgl. LE FÈVRE, TURNER, Soc. 1926, 2479; KUHN, JACOB, FURTER, A. 455 [1927], 255. — B. Beim Kochen von 5 g o-Dianisidin mit 3 g Phthalsäureanhydrid und 600 cm³ Wasser (KAU., B.). — Hellgelbe Blättchen (aus Amylalkohol). F: 216—217° (KAU., B.), 221° (korr.) (KU., J., FU.). Löslich in Nitrobenzol, Dimethylanilin und Chloroform (KAU., B.). Unlöslich in Säuren und Alkalilauge (KAU., B.).

4,4'-Diphthalimido-3,3'-dimethoxy-diphenyl, N,N';N',N'-Diphthalyl-o-dianisidin $C_{30}H_{20}O_6N_2 = [C_8H_4O_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)]_2$. B. Beim Erhitzen von 2 g o-Dianisidin mit 2,5 g Phthalsäureanhydrid auf 200—250° (KAUFLER, BOREL, B. 40, 3253). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 330°.

α,α' -Diphthalimido-aceton $C_{18}H_{12}O_6N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_6H_4O_2$. B. Beim Versetzen einer warmen Lösung von N,N'-[β -Oxy-trimethylen]-di-phthalimid in Eisessig mit einer Lösung von Chromtrioxyd in Essigsäure (GABRIEL, POSNER, B. 37, 1042). — Krystalle F: 268° (P., ROHDE, B. 42, 3240). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (G., P.).

Oxim $C_{18}H_{12}O_6N_2 = (C_8H_4O_2N \cdot CH_2)_2C \cdot N \cdot OH$. B. Beim Kochen von α,α' -Diphthalimido-aceton mit Hydroxylamin in alkoh. Lösung (POSNER, ROHDE, B. 42, 3240). — Krystalle. F: 217°. Ziemlich leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln in der Hitze.

2,6-Diphthalimido-p-chinon $C_{22}H_{10}O_6N_2 = (C_8H_4O_2N)_2C_6H_2(O)_2$. B. Beim Stehenlassen einer Lösung von 2,4,6-Triphthalimido-phenol in Salpetersäure (D: 1,48) (PIUTTI, G. 16, 254). — Gelbe Nadeln (aus Salpetersäure). F: 277°. Schwer löslich in Alkohol und Essigester, etwas leichter löslich in Essigsäure. — Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die essigsäure Lösung entsteht 2,6-Diphthalimido-hydrochinon. Liefert mit Phenylhydrazin ein bei 173—174° schmelzendes, zersetzliches Derivat.

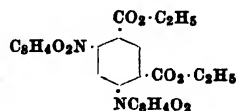
α -Amino- γ -phthalimido-buttersäure $C_{17}H_{12}O_4N_2 = C_8H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$. B. Beim Erhitzen von α -Brom- γ -phthalimido-buttersäure mit bei 0° gesättigtem Ammoniak auf 50—55° (E. FISCHER, B. 34, 2903). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 197° unter Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

α -Phthalimido- β -[S-äthyl-isothioureido]-acrylsäure $C_{14}H_{10}O_4N_2S = C_8H_4O_2N \cdot C(CO_2H) \cdot CH \cdot NH \cdot C(NH) \cdot S \cdot C_2H_5$ bezw. $C_8H_4O_2N \cdot C(CO_2H) \cdot CH \cdot N \cdot C(NH_2) \cdot S \cdot C_2H_5$ ist desmotrop mit α -Phthalimido- β -[äthylmercapto-imino-methylimino]-propionsäure $C_8H_4O_2N \cdot CH(CO_2H) \cdot CH \cdot N \cdot C(NH) \cdot S \cdot C_2H_5$, S. 490.

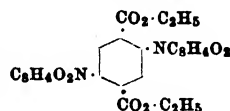
α,δ -Diphthalimido-propylmalonsäure-diäthylester $C_{28}H_{24}O_8N_2 = C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NC_6H_4O_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von 1 Mol Natrium-Phthalimidomalonester mit 1 Mol N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid auf 175° (SÖRENSEN, *C. r. Trav. Lab. Carlsberg* 6, 34; *C. 1903* II, 34). — Prismen (aus Alkohol oder Äther). F: 125°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester und warmem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und in Äther, sehr schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Wird beim Behandeln mit Natronlauge zu α,δ -Bis-[2-carboxy-benzamino]-butan- α,α -dicarbonsäure (Bd. IX, S. 813) aufgespalten.

Bis-[γ -phthalimido-propyl]-malonsäure-diäthylester $C_{26}H_{20}O_8N_2 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Beim Kochen von δ -Phthalimido-propylmalonsäure-diäthylester mit Natriumäthylat-Lösung und N-[γ -Brom-propyl]-phthalimid (REISSERT, *B. 26*, 2140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in heißem Alkohol, in Eisessig und Benzol, etwas schwerer in Äther, schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge Bis-[γ -amino-propyl]-malonsäure, die als Bis-[γ -benz-amino-propyl]-malonsäure isoliert wurde. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180° entsteht Bis-[γ -amino-propyl]-essigsäure.

4.6-Diphthalimido-isophthalsäure-diäthylester $C_{28}H_{20}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Schmelzen von 4.6-Diamino-isophthalsäure-diäthylester mit Phthalsäureanhydrid (BOGERT, KROFFT, *Am. Soc.* 31, 846). — Gelbliche, krystallinische Masse. F: 251,8° (korr.). Schwer löslich in heißem Benzol und in Chloroform.



2.5-Diphthalimido-terephthalsäure-diäthylester $C_{28}H_{20}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Zusammenschmelzen von 2.5-Diamino-terephthalsäure-diäthylester mit Phthalsäureanhydrid (BOGERT, NELSON, *Am. Soc.* 29, 734). — Gelbliche Krystalle. F: 326° (korr.). Etwas löslich in heißem Benzol, sehr schwer in Chloroform.



α,δ -Diphthalimido-butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester $C_{32}H_{24}O_{12}N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(NC_6H_4O_2)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. B. Neben α -Phthalimido-butyrolacton- α -carbonsäure-äthylester und anderen Produkten beim Erhitzen der Natriumverbindung des Phthalimidomalonsäure-diäthylesters mit Äthylbromid auf 150—170° (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H. 56*, 263; *C. 1908* II, 682). — Prismen (aus Benzol). F: 209—210° (MAQUENNEScher Block). Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, sehr schwer in kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform. — Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht α,δ -Bis-[2-carboxy-benzamino]-butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure (Bd. IX, S. 813).

α,ϵ -Diphthalimido-pentan- $\alpha,\alpha,\epsilon,\epsilon$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester $C_{32}H_{24}O_{12}N_2 = [C_6H_4O_2N \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2]_2CH_2$. B. Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Phthalimidomalonsäure-diäthylesters mit rohem δ -Brom- α -phthalimido-propylmalonsäure-diäthylester [erhalten aus der Natriumverbindung des Phthalimidomalonsäure-diäthylesters und Trimethylenbromid (S., *C. 1905* II, 398)] auf 180° (SÖRENSEN, ANDERSEN, *H. 56*, 281; *C. 1908* II, 683). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 149° (MAQUENNEScher Block) (S., A.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, in Äther und Ligroin (S., A.).

Acetyl-bis-phthalimidoacetyl-essigsäure-äthylester, α,α -Bis-phthalylglycyl-acetessigsäure-äthylester $C_{28}H_{20}O_8N_2 = (C_6H_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2C(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei der Einw. von Natriumacetessigester auf Phthalylglycylchlorid in Benzol oder Äther in der Kälte (SCHEIBER, LUNGWITZ, *B. 42*, 1443). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 158° bis 159°. Unlöslich in Wasser; unlöslich in Natronlauge. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung nicht.

i) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit Oxy-azo-Verbindungen.

2.4-Dioxy-2'-phthalimido-azobenzol $C_{20}H_{12}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_3(OH)_2$. B. Beim Diazotieren von N-[2-Amino-phenyl]-phthalimid und Kuppeln der Diazoniumverbindung mit Resorcin (RUFF, THIESS, *B. 42*, 4304). — Gelbbraune Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

4-Phthalimido-azobenzol $C_{20}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Phthalylchlorid mit 4-Amino-azobenzol (WIELEZYŃSKI, B. 35, 1432). — Fleischfarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 250°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

k) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit heterocyclischen Verbindungen.

5(oder 2)-Oxo-2.2(oder 5.5)-bis-diphenylamino-3-phthalimido-tetrahydrofuran
 $C_{36}H_{27}O_4N_3 = C_6H_5O_2N \cdot HC-CH_2$ oder $C_6H_5O_2N \cdot HC-CH_2$
 $[(C_6H_5)_2N]_2C \cdot O \cdot CO$ oder $OC \cdot O \cdot C[N(C_6H_5)_2]_2$. Vgl. hierzu die beiden Verbindungen $C_{36}H_{27}O_4N_3$ vom Schmelzpunkt 273° bzw. 286° auf S. 488.

α -Phthalimido-butyrolacton - α -carbonsäure-äthylester $C_{15}H_{13}O_5N = (C_6H_4O_2N)(C_2H_5 \cdot O_2C)C-CH_2$
 $OC \cdot O \cdot CH_2$. B. Neben α,δ -Diphtalimido-butan- $\alpha,\alpha,\delta,\delta$ -tetracarbonsäure-tetraäthylester und anderen Produkten beim Erhitzen der Natriumverbindung des Phthalimidomalonsäure-diäthylesters mit Äthylenbromid auf 150–170° (SÖRENSEN, ANDERSEN, H. 56, 254, 263, 272; C. 1908 II, 681). — Prismen (aus Alkohol). F: 132° (MAQUENNESCHER Block). Leicht löslich in Chloroform, warmem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin und Äther. Leicht löslich in Natronlauge; beim Eindampfen der alkal. Lösung mit konz. Salzsäure entsteht das Hydrochlorid des α -Amino-butyrolactons (Bd. XVIII, S. 601).

l) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit Wasserstoffperoxyd.

N-Oxy-phthalimid, N.N-Phthalyl-hydroxylamin $C_8H_5O_3N = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \cdot N \cdot OH$
 oder **Monoxim des Phthalsäureanhydrids, 3-Oximino-phthalid** $C_8H_5O_3N = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ C:(N \cdot OH) \end{smallmatrix} \cdot O$, „Phthaloxim“¹⁾. B. Aus Phthalylchlorid und salzsaurem Hydroxylamin in wäbr. Lösung in Gegenwart von Natriumcarbonat (LASSAR-COHN, A. 205, 295). Bei gelindem Erwärmen von Phthalsäureanhydrid mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wäbr. Lösung oder in verd. Alkohol (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 130680; C. 1902 I, 1183; Frdl. 6, 152; vgl. LACH, B. 16, 1781). Bei schwachem Erwärmen einer absolut-alkoholischen Lösung von Phthalimid mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von alkoh. Ammoniak (BRETSCHNEIDER, J. pr. [2] 55, 298). Beim Erwärmen einer wäbr. Lösung von Phthalmonohydroxamsäure (Bd. IX, S. 816) auf 45–50° (L.-C.; Bas. Ch. F., D. R. P. 130681; C. 1902 I, 1184; Frdl. 6, 153). Aus dem Hydroxylaminsalz der Phthalmonohydroxamsäure bei längerem Erhitzen auf 130–135° oder beim Behandeln mit Salzsäure in der Kälte (ERRERA, G. 24 II, 471). — Farblose Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol), die nach mehrmaligem Umkrystallisieren in ein blaßgelbes Pulver übergehen (L.-C.; vgl. ORNDORFF, PRATT, Am. 47 [1912], 99). F: 230° (Zers.; uncorr.) (L.-C.). Leicht löslich in heißem Alkohol, etwas löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff (L.-C.). Löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten unter Bildung roter Salze (L.-C.). — Zerfällt beim Erhitzen unter Bildung von Phthalsäureanhydrid (L.-C.). Beim Kochen mit 1 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol entsteht Anthranilsäure (L.-C.; vgl. Bas. Ch. F., D. R. P. 130302; C. 1902 I, 1083; Frdl. 6, 152; BRADY, BAKER, GOLDSTEIN, HARRIS, Soc. 1928, 535). Anthranilsäure entsteht auch beim Kochen mit etwas mehr als $\frac{1}{2}$ Mol Natriumcarbonat in wäbr. Lösung (Bas. Ch. F., D. R. P. 130301; C. 1902 I, 1083; Frdl. 6, 151) oder beim Erhitzen der Alkalisalze mit wenig Alkalicarbonat in wäbriger oder wäbrig-alkoholischer Lösung (Basler Ch. F., D. R. P. 130302). Liefert beim Erwärmen mit 2 Mol Kaliumhydroxyd in Alkohol Phthalmonohydroxamsäure (L.-C.). Beim Behandeln mit möglichst konzentrierter wäbriger Kalilauge bilden sich Phthalsäure und Hydroxylamin (L.-C.). — Ammoniumsalz. B. Beim Verseifen des Acetats des N.N-Phthalyl-hydroxylamins mit alkoh. Ammoniak (E., G. 25 II, 25). Rote Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Verliert an der Luft allmählich Ammoniak. — $NaC_8H_4O_3N$. B. Aus N.N-Phthalyl-hydroxylamin und der berechneten Menge Natrium-

¹⁾ Diese Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von ORNDORFF, PRATT, Am. 47 [1912], 91, 93, 95 in einer farblosen und einer gelben Form erhalten. Beide Formen werden als Monoxim des Phthalsäureanhydrids aufgefaßt; die Art der Isomerie ist jedoch noch ungeklärt (vgl. hierzu O., P., Am. 47, 116; P., GIBBS, Philippine J. Sci. 8 A [1913], 165; P., Philippine J. Sci. 8 A, 416; P., BRILL, Philippine J. Sci. 9 A [1914], 122; SIDGWICK, Soc. 107 [1915], 677; BRADY, BAKER, GOLDSTEIN, HARRIS, Soc. 1928, 533).

hydroxyd in Alkohol (L.-C.). Rot, amorph. — $\text{KC}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$. Rot, amorph. Etwas löslich in Alkohol (L.-C.). — $\text{AgC}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$. Dunkelrot (L.-C.). — $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2 + \text{H}_2\text{O} \cdot \text{PbC}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$. B. Aus dem Kaliumsalz des Phthalylhydroxylamins und Bleinitrat (L.-C.). Hellrot.

Äthyläther $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Bei der Einw. von Äthyljodid auf das mit Äther befeuchtete Silbersalz des N.N-Phthalyl-hydroxylamins unter Lichtabschluß (LASSAR-COHN, A. 205, 299). — Farblose Krystalle (aus Äther + Petroläther). Rhombisch bipyramidal (HENNIGES, Z. Kr. 7, 525; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 715). F: 103–104°. Destilliert fast unzersetzt bei ca. 270°. Löslich in Äther. Unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung.

Acetat $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. B. Bei kurzem Kochen von N.N-Phthalylhydroxylamin mit Essigsäureanhydrid (ERRERA, G. 25 II, 23). Beim Behandeln von Phthalmonohydroxamsäure (Bd. IX, S. 816) mit Essigsäureanhydrid (E.; Höchster Farb., D. R. P. 135836; C. 1903 II, 1286; Frdl. 6, 153). — Farblose Krystalle (aus Benzol). Monoklin prismatisch (LA VALLE, G. 25 II, 24; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 716). F: 181° (E.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leichter in der Wärme (E.). Unlöslich in kalter verdünnter Natriumcarbonat-Lösung (E.). — Bei längerem Kochen mit Wasser bilden sich Essigsäure und N.N-Phthalyl-hydroxylamin (E.).

Benzoat $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4\text{N} = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz des N.N-Phthalyl-hydroxylamins in Äther (BROCKMANN, Dissertation [Königsberg 1898], S. 43). — Tafeln. Monoklin prismatisch (?) (MÜGGE, BÖMER, SOMMERFELDT, Z. Kr. 35, 202; C. 1899 II, 246; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 129). F: 167–170°. — Liefert beim Kochen mit 2 Mol Kaliumhydroxyd in Wasser Benzoesäure und Anthranilsäure.

m) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit HOCl, HOBr und HOI.

N-Chlor-phthalimid, Phthal-chlorimid $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine wäsr. Suspension von Phthalimid bei ca. 10–20° (Höchster Farb., D. R. P. 139553; C. 1903 I, 744; Frdl. 6, 1302) oder in eine wäsr. Lösung von Phthalimid-Natrium bei ca. 8° (BREDT, HOF, B. 33, 24; BAYER & Co., D. R. P. 102068; C. 1899 I, 1260; Frdl. 5, 149). Bei der Einw. von unterchloriger Säure auf Phthalimid in wäsr. Suspension (BASF, D. R. P. 161340; C. 1905 II, 180; Frdl. 8, 163). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 183° (TSCHERNIAC, B. 34, 4210), 183–185° (B., H.; B. & Co., D. R. P. 102068). Sehr schwer löslich (BASF). — Beim Destillieren mit Wasser verflüchtigt sich ein stechend riechendes Gas (ein Chlorstickstoff?); im Destillationsrückstand lassen sich Phthalimid, Phthalsäure und Salmiak nachweisen (T.). Bei der Einw. von verd. Natronlauge unter Eiskühlung entsteht Anthranilsäure (H. F., D. R. P. 133960; C. 1902 II, 867; Frdl. 6, 157). Gibt beim Behandeln mit konz. Natriummethylat-Lösung als Hauptprodukt N-[2-Carbomethoxy-phenyl]-N'-[2-carbomethoxy-benzoyl]-harnstoff (Bd. XIV, S. 346), mit verd. Methylat-Lösung vorwiegend Isatosäuredimethylester (Bd. XIV, S. 346) (B., H.; B. & Co., D. R. P. 119661; C. 1901 I, 977; Frdl. 6, 155).

2-Chlor-3-oxo-1-imino-isoindolin, 2-Chlor-3-imino-phthalimidin, Monoimid des N-Chlor-phthalimids $\text{C}_8\text{H}_4\text{ON}_2\text{Cl} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH}) \end{matrix} \text{NCl}$. B. Bei der Einw. von alkal. Hypochlorit-Lösung auf 2-Cyan-benzamid oder auf 3-Imino-phthalimidin (BRAUN, TSCHERNIAC, B. 40, 2712). — Farblose Nadeln (aus Eisessig). F: 222–223°. — Liefert beim Kochen mit überschüssiger Natronlauge 2,4-Dioxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Benzoylenharnstoff; Syst. No. 3591).

N-Brom-phthalimid, Phthal-bromimid $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2\text{NBr}$. B. Bei der Einw. von Brom auf die Alkaliverbindungen des Phthalimids in gekühlter wäßriger Lösung, in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (BREDT, HOF, B. 33, 23; BAYER & Co., D. R. P. 102068; C. 1899 I, 1260; Frdl. 5, 149). Bei der Einw. von Natriumhypobromit auf Phthalimid in wäßrig-essigsaurer Suspension (BASF, D. R. P. 161340; C. 1905 II, 180; Frdl. 8, 163). — Nadeln (aus Benzol). F: 206–207° (B., H.; B. & Co., D. R. P. 102068). Sehr schwer löslich (BASF). — Zersetzt sich bei starkem Erhitzen unter Entwicklung von Brom (B., H.; B. & Co., D. R. P. 102068). Beim Erwärmen mit Wasser erhält man Phthalimid und unterbromige Säure (B., H.; B. & Co., D. R. P. 102068). Beim Erhitzen mit Toluol bildet sich Benzylbromid (B., H.). Liefert bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung dieselben Verbindungen wie N-Chlor-phthalimid (B., H.; B. & Co., D. R. P. 119661; C. 1901 I, 977; Frdl. 6, 155).

¹⁾ Zur Existenz eines gelben Isomeren vgl. OERDORFF, PRATT, Am. 47 [1912], 89.

²⁾ Vgl. die Anmerkung auf S. 500.

N-Jod-phthalimid, Phthal-jodimid $C_8H_4O_2NI$. B. Bei der Einw. von Jod auf Phthalimid-Natrium in wäbr. Lösung in Gegenwart von Brom oder Chlor (BAYER & Co., D. R. P. 102068; C. 1899 I, 1260; *Frdl.* 5, 150). — Farblose Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). — Spaltet beim Erhitzen für sich oder mit Wasser Jod ab.

n) N-Derivate des Phthalimids, entstanden durch Kuppelung mit Hydroxylamin.

N-Amino-phthalimid, N.N'-Phthalyl-hydrazin $C_8H_4O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot NH_2$, oder Monohydrason des Phthalsäureanhydrids, 3-Hydrasono-phthalid $C_8H_4O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} C(:N \cdot NH_2) \cdot O$. Die Existenz dieser von v. ROTHENBURG, B. 27, 691 (vgl. auch FOERSTERLING, J. pr. [2] 51, 372, 387) aus Phthalimid und Hydrazinhydrat in Alkohol erhaltenen Verbindung konnte nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] nicht bestätigt werden (vgl. RADULESCU, GEORGESCU, Bl. [4] 37, 881; R.A., Bulet. Soc. Chim. România 8, 117; C. 1927 II, 258). Infolgedessen sind auch die von v. Ro. beschriebenen Derivate dieser Verbindung, das N-Isopropylidenamino-phthalimid und das N-Benzalamino-phthalimid, zu streichen.

N.N'-Phthalyl-hydrazin $C_8H_4O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown CO \cdot NH \end{smallmatrix}$ und Derivate s. Syst. No. 3591.

N-Anilino-phthalimid, N-Phenyl-N'.N'-phthalyl-hydrazin, β,β -Phthalyl-phenylhydrazin $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Neben wenig α,β -Phthalyl-phenylhydrazin bei längerem Kochen von Phthalsäure mit salzsaurem Phenylhydrazin in wäbr. Lösung (HENRIQUES, B. 21, 1618). Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Phthalylechlorid in äther. Lösung unter Kühlung (PICKEL, A. 232, 233). Beim Erhitzen von 1 Mol Phthalsäureanhydrid mit 1 Mol Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (HÖTTE, J. pr. [2] 35, 269; vgl. a. PELLIZZARI, G. 17, 284; DUNLAP, Am. Soc. 27, 1096). Bei längerem Erhitzen von Phthalimid mit Phenylhydrazin über 120°, neben α,β -Phthalyl-phenylhydrazin (Pz., G. 16, 203; JUST, B. 19, 1204; vgl. Du.). Entsteht ferner neben α,β -Phthalyl-phenylhydrazin beim Schmelzen von Phthalsäure-mono-phenylhydrazid (Pz., G. 16, 204; 17, 284; Hö.; vgl. Du.) oder von Phthalsäure-amid-phenylhydrazid (Du.; vgl. Hö.). Bei kurzem Kochen von Phthalsäure-bis-phenylhydrazid mit verd. Salzsäure (Hö.). Neben Phthalimid und α,β -Phthalyl-phenylhydrazin beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-[2-carboxy-benzoyl]-semicarbazid auf 180—185° (Du.). Beim Behandeln von Phthalylbenzoylacetone (Bd. XVII, S. 576) mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig (BÜLOW, KOCH, B. 37, 580; vgl. SCHREIBER, A. 389 [1912], 133, 150). Bei kurzem Kochen von 3-Chinaldyliden-phthalid (Syst. No. 4286) mit Phenylhydrazin (EISENER, MERKEL, B. 35, 2300; vgl. E., HOFMANN, B. 37, 3012). — Existiert in zwei Formen. Stabile Form: Gelbe Prismen (aus Aceton). Monoklin prismatisch (KRAUS, Am. Soc. 27, 1102; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 170). F: 179—179,5° (Du.), 179—180° (Pz., G. 16, 203), 181—182° (Hö.). Labile Form: Farblose Tafeln (aus Aceton). Rhombisch bipyramidal (KRAUS, Am. Soc. 27, 1103; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 169). Geht beim Erhitzen noch vor dem Schmelzen in die stabile Form über (Du.). Die Lösungen beider Formen sind gelb (Du.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, heißem Alkohol und heißem Eisessig, ziemlich schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser (Hö.; vgl. Pz.; Pz., G. 16, 204; H.; Bt., Ko.). Unlöslich in Säuren und Alkalien in der Kälte (Pz., G. 16, 204). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen unter Bildung von Phthalanil (H.). Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung schon in der Kälte (H.). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Äther- oder Eisessig-Suspension in der Kälte oder beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht α -Nitroso- β,β -phthalyl-phenylhydrazin (Hö.). Lässt man nitrose Gase auf eine Suspension in verd. Essigsäure einwirken, so erhält man α -Nitro- β,β -phthalyl-phenylhydrazin (Hö.). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine heiße Lösung in Eisessig bildet sich eine Verbindung $C_{14}H_{10}O_2N_4$ [gelbgrüne Flocken; F: 182° (Zers.)] (Hö.). Liefert beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge Phthalsäure-mono-phenylhydrazid (Pz., G. 16, 204). Beim Kochen mit Kalilauge entstehen Phthalsäure und Phenylhydrazin (JUST; Hö.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 70—80° bildet sich Phthalsäure-amid-phenylhydrazid, beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol Phthalsäure-bis-phenylhydrazid (Hö.).

N-[4-Brom-anilino]-phthalimid, N-[4-Brom-phenyl]-N'.N'-phthalyl-hydrazin, β,β -Phthalyl-4-brom-phenylhydrazin $C_{14}H_9BrO_2N_2 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4Br$. Zur Konstitution vgl. SCHREIBER, A. 389 [1912], 133, 152. — B. Beim Kochen von Phthalylbenzoyl-aceton (Bd. XVII, S. 576) mit 4-Brom-phenylhydrazin in Eisessig (BÜLOW, KOCH, B. 37, 581). — Gelbe Nadeln. F: 201° (B., K.), 206° (CHATTAWAY, WÜNSCH, Soc. 99 [1911], 2260), 205—206° (Sax.). Löslich in Alkohol; Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin (B., K.).

N-[4-Nitro-anilino]-phthalimid, **N-[4-Nitro-phenyl]-N'.N'-phthalyl-hydrazin**, β,β -Phthalyl-4-nitro-phenylhydrazin $C_{14}H_8O_4N_4 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)$. Zur Konstitution vgl. SCHEIBER, A. 389 [1912], 133, 151. — B. Beim Vermischen der Lösungen von Phthalylacetylaceton (Bd. XVII, S. 571) und 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig (BÜLOW, DESSENBS, B. 39, 2281). Beim Kochen von Phthalylbenzoylaceton mit 4-Nitro-phenylhydrazin in Eisessig (B., KOCH, B. 37, 581; vgl. SCH.). — Blättchen (aus Eisessig). F: 247° (B., D.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig; schwer löslich in kalter verdünnter Natronlauge (B., D.).

N - Diphenylamino - phthalimid, **N.N - Diphenyl - N'.N' - phthalyl - hydrazin** $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5O_2N \cdot N(C_6H_5)_2$. B. Beim Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit N.N-Diphenylhydrazin auf 150—170° (HÖTTE, J. pr. [2] 35, 271). — Grünlichgelbe Tafeln. F: 154—155°.

N - Isopropylidenamino - phthalimid, **Aceton - phthalylhydrazon** $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \end{smallmatrix} N:N:C(CH_3)_2$, oder **Mono-isopropylidenhydrazon des Phthalsäureanhydrids**, **Isopropyliden - phthalidyliden - hydrazin** $C_{11}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \end{smallmatrix} C[:N:N:C(CH_3)_2]O$. Vgl. hierüber die Bemerkungen bei N-Amino-phthalimid, S. 502.

N - Benzal-amino - phthalimid, **Benzaldehyd - phthalylhydrazon** $C_{18}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \end{smallmatrix} N:N:CH \cdot C_6H_5$, oder **Mono - benzalhydrazon des Phthalsäureanhydrids**, **Benzal-phthalidyliden-hydrazin** $C_{18}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \end{smallmatrix} C[:N:N:CH \cdot C_6H_5]O$. Vgl. hierüber die Bemerkungen bei N-Amino-phthalimid, S. 502.

N - Benzoylanilino - phthalimid, **N-Phenyl-N-benzoyl-N'.N'-phthalyl-hydrazin**, α -Benzoyl- β,β -phthalyl-phenylhydrazin $C_{21}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4O_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus β,β -Phthalyl-phenylhydrazin und Benzoylchlorid bei 160—170° (HÖTTE, J. pr. [2] 35, 273). — Tafeln (aus Benzol). F: 193°. Leicht löslich in warmem Benzol, Alkohol und Äther. — Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr in Benzoesäure, Phthalsäure und Phenylhydrazin zerlegt.

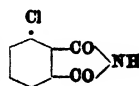
1.1-Phthalyl-semicarbazid $C_8H_7O_3N_3 = C_6H_4O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$. Vielleicht besitzt die aus Phthalsäureanhydrid und salzsaurem Semicarbazid bei 160° erhaltene Verbindung $C_8H_7O_3N_3$ vom Schmelzpunkt 262° (Bd. XVII, S. 480) oder die aus Phthalylacetylaceton mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in verd. Alkohol erhaltene Verbindung $C_8H_7O_3N_3$ vom Schmelzpunkt 249° (Bd. XVII, S. 571) diese Konstitution.

N-Phenylnitrosamino-phthalimid, **N-Nitroso-N-phenyl-N'.N'-phthalyl-hydrazin**, α -Nitroso- β,β -phthalyl-phenylhydrazin $C_{17}H_{10}O_4N_3 = C_6H_4O_2N \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$. B. Beim Behandeln von in Äther oder Eisessig suspendiertem β,β -Phthalyl-phenylhydrazin mit nitrosen Gasen in der Kälte (HÖTTE, J. pr. [2] 35, 274, 276). Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf β,β -Phthalyl-phenylhydrazin in Alkohol (Hö.). — Gelbe Tafeln. F: 153—154° (Zers.). — Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

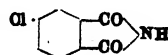
N-Phenylnitramino-phthalimid, **N-Nitro-N-phenyl-N'.N'-phthalyl-hydrazin**, α -Nitro- β,β -phthalyl-phenylhydrazin $C_{18}H_{10}O_4N_3 = C_6H_4O_2N \cdot N(NO_2) \cdot C_6H_5$. B. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Suspension von β,β -Phthalyl-phenylhydrazin in verd. Essigsäure (Hö., J. pr. [2] 35, 277). — Gelbe Tafeln. F: 147—148° (Zers.). — Gibt beim Kochen mit sehr verd. Kalilauge Phenylhydrazin und Phthalsäure.

Substitutionsprodukte des Phthalimids.

[3 - Chlor - phthalsäure] - imid $C_6H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Eindampfen einer Lösung von [3-Chlor-phthalsäure]-anhydrid in konz. Ammoniak und Erhitzen des Reaktionsprodukts (BOGERT, BOBOSCHKE, Am. Soc. 23, 751). — Nadeln (durch Sublimation). F: 118—120° (in geschlossener Capillare).

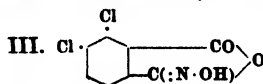
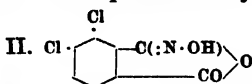
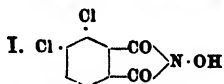


[4-Chlor-phthalsäure]-imid $C_6H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes [4-Chlor-phthalsäure]-anhydrid (RIZ, A. 233, 238). — F: 210—211°. Fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin, schwer löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Äther, leicht in Aceton, Chloroform und Benzol.



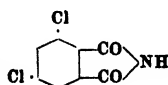
[4-Chlor-phthalsäure]-anil $C_6H_4O_2NCl = C_6H_4O_2ClN \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Anilinsalzes der 4-Chlor-phthalsäure (Bd. XII, S. 122) auf 160–170° (GRAEBE, BUENZOD, *B. 33*, 1993). — *F*: 174°. Kaum löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol.

N-Oxy-[(3.4-dichlor-phthalsäure)-imid], N.N-[3.4-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin $C_8H_4O_2NCl_2$, Formel I, oder Monoxim des [3.4-Dichlor-phthalsäure]-anhydrids $C_8H_4O_2NCl_2$, Formel II oder III¹⁾. *B.* Bei kurzem Digerieren von [3.4-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wäsr. Lösung in der Kälte und Erwärmen der entstandenen Dichlorphthalmonohydroxamsäure auf ca. 60° (VILLIGER,



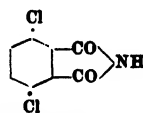
B. 43, 3542). — Nadeln (aus Methanol). *F*: 218–219° (V.), 216–219° (BASF, D. R. P. 216749; *C. 1910 I*, 310; *Frdl.* 10, 341). Löslich in Äther und kaltem Methanol, schwer löslich in Benzol und Chloroform (V.). Löst sich in kalter Natriumcarbonat-Lösung mit intensiv roter Farbe (V.). — Liefert beim Kochen mit Natriumcarbonat-Lösung ein Gemisch von 3.4- und 5.6-Dichlor-2-amino-benzoesäure (V.; BASF). Spaltet sich beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in 3.4-Dichlor-phthalsäure und Hydroxylamin (V.).

[3.5-Dichlor-phthalsäure]-imid $C_8H_4O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes [3.5-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (CROSSLEY, LE SUEUR, *Soc. 81*, 1537). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 208°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in warmem Benzol, Chloroform und Alkohol.



[3.5-Dichlor-phthalsäure]-anil $C_6H_4O_2NCl_2 = C_6H_4O_2Cl_2N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [3.5-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin auf 180° (C., *Ls. S.*, *Soc. 81*, 1537). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 150–150,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton.

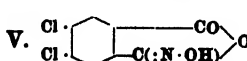
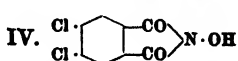
[3.6-Dichlor-phthalsäure]-imid $C_8H_4O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (GRAEBE, GOUREVITZ, *B. 33*, 2024). Beim Eindampfen von 3.6-Dichlor-phthalsäure-monoäthylester mit Ammoniak und Erhitzen des Rückstandes auf 240–250° (G., G.). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 242°; leicht löslich in heißem Alkohol (G., G.). — Liefert in alkal. Lösung bei der Einw. von Natriumhypochlorit (VILLIGER, *B. 43*, 3539) oder Natriumhypobromit (G., G.) 3.6-Dichlor-2-amino-benzoesäure.



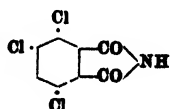
[3.6-Dichlor-phthalsäure]-anil $C_6H_4O_2NCl_2 = C_6H_4O_2Cl_2N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des Anilinsalzes der 3.6-Dichlor-phthalsäure (Bd. XII, S. 122) auf 120–130° (GRAEBE, BUENZOD, *B. 33*, 1994; vgl. GRAEBE, *B. 33*, 2021). Beim Erhitzen von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin (GRAEBE, GOUREVITZ, *B. 33*, 2024). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F*: 191° (G., G.).

N-Oxy-[(3.6-dichlor-phthalsäure)-imid], N.N-[3.6-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin $C_8H_4O_2NCl_2 = C_8H_4Cl_2 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{OH}$ oder Monoxim des [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrids $C_8H_4O_2NCl_2 = C_8H_4Cl_2 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \end{smallmatrix} \text{O}^1)$. *B.* Bei kurzem Digerieren von [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wäsr. Lösung in der Kälte und Erwärmen der entstandenen Dichlorphthalmonohydroxamsäure auf ca. 60° (VILLIGER, *B. 43*, 3539). — Nadeln (aus Methanol). *F*: 253–255°.

N-Oxy-[(4.5-dichlor-phthalsäure)-imid], N.N-[4.5-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin $C_8H_4O_2NCl_2$, Formel IV, oder Monoxim des [4.5-Dichlor-phthalsäure]-anhydrids $C_8H_4O_2NCl_2$, Formel V¹⁾. Prismen (aus Methanol); *F*: 195–197° (Zers.) (V., *B. 43*, 3547). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumcarbonat-Lösung 4.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure.



[3.4.6-Trichlor-phthalsäure]-imid $C_8H_3O_2NCl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eindampfen einer Lösung von 3.4.6-Trichlor-phthalsäure oder ihres Anhydrids in konz. Ammoniak und Erhitzen des Rückstandes auf 240–250° (GRAEBE, ROSTOWZEW, *B. 34*, 2110). — Nadeln



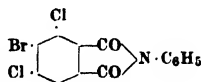
¹⁾ Vgl. die Anmerkung zu N-Oxy-phthalimid auf S. 500.

(aus Alkohol). F: 236°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, löslich in heißem Wasser. — Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit in alkal. Lösung 3.5.6-Trichlor-2-amino-benzoesäure.

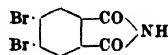
Tetrachlorphthalsäure-imid $C_6HO_2NCl_4 = C_6Cl_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} NH$. B. Beim Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Tetrachlorphthalsäure-anhydrid (GRAEBE, A. 338, 332). — Schmilzt gegen 360°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in heißem Eisessig, Anilin und Phenol.

Tetrachlorphthalsäure-anil $C_{14}H_3O_2NCl_4 = C_6O_2Cl_4N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen des Anilinsalzes der Tetrachlorphthalsäure (Bd. XII, S. 122) auf 120—130° (GRAEBE, BUENZOD, B. 32, 1994). — F: 268—269°.

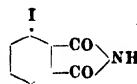
[3.5-Dichlor-4-brom-phthalsäure]-anil $C_{14}H_3O_2NCl_2Br$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Anilin auf [3.5-Dichlor-4-brom-phthalsäure]-anhydrid in Benzol und Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 180—195° (CROSSLEY, Soc. 85, 277). — Nadeln (aus Aceton oder Essigester). F: 200—200,5°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in heißem Alkohol.



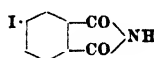
[4.5-Dibrom-phthalsäure]-imid $C_8H_3O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes des 4.5-Dibrom-phthalsäure-monoäthylesters (BÄRCK, B. 34, 2745). Beim Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes [4.5-Dibrom-phthalsäure]-anhydrid (B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 242—244°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol 5.6-Dibrom-phthalimidin. Beim Erwärmen mit 10%iger Kalilauge entsteht 4.5-Dibrom-phthalsäure.



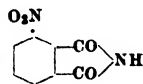
[3-Jod-phthalsäure]-imid $C_8H_4O_2NI$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Schmelzen von [3-Jod-phthalsäure]-anhydrid im Ammoniakstrom (EDINGER, J. pr. [2] 53, 384). Neben 3-Jod-phthalsäure bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf 5(oder 8)-Jod-isochinolin in neutraler Lösung bei 60° (E.). — Farblose Nadeln (durch Sublimation). F: 238°.



[4-Jod-phthalsäure]-imid $C_8H_4O_2NI$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Jod-phthalsäure im Ammoniakstrom (E., J. pr. [2] 53, 387). — F: 222—224°.



[3-Nitro-phthalsäure]-imid $C_8H_4O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes der 3-Nitro-phthalsäure (BOGERT, BOROSCHKE, Am. Soc. 33, 747; BOG., CHAMBERS, Am. Soc. 37, 652). Beim Erhitzen von 3-Nitro-phthalsäure-amid-(1) (KAHN, B. 35, 3862; CH., Am. Soc. 35, 608), 3-Nitro-phthalsäure-diamid (BOG., BOR.) oder von 3-Nitro-phthalsäure-nitril-(1) (CH.) über die Schmelztemperatur. Beim Leiten von Ammoniak über trockenes 3-Nitro-phthalylchlorid (CH.). Beim Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid (SEIDEL, BITTNER, M. 23, 420; KAHN, B. 35, 472, 3866; vgl. KAUFFMANN, BEISSWENGER, B. 36, 2496). — Bläugelbe Blättchen (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Aceton oder Alkohol). F: 215—216° (BOG., BOR.; CH.), 216° (S., B. 34, 4351; S., BI.; KAHN, B. 35, 472, 3867). Leicht sublimierbar (S., BI.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin (KAHN, B. 35, 3867; vgl. a. S., BI.; BOG., BOR.). Die verd. Lösungen in Alkohol und in Essigsäure fluorescieren schwach blau (KAHN, B. 35, 3867). — Liefert bei der Reduktion, am besten bei Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure, [3-Amino-phthalsäure]-imid (BOG., JOUARD, Am. Soc. 31, 488; KAU., B.). Bei der aufeinanderfolgenden Behandlung mit Natronlauge und alkalischer Chlorkalk-Lösung entsteht 6-Nitro-2-amino-benzoesäure (S.; S., BI.; vgl. KAHN, B. 35, 3866 Anm. 2). Bei der Einw. von Kaliumhypobromit in alkal. Lösung erhält man viel 6-Nitro-2-amino-benzoesäure und wenig 3-Nitro-2-amino-benzoesäure (KAHN, B. 35, 472, 3866). Geht beim Erhitzen mit Barytwasser auf 80° (BOG., BOR.; vgl. KAHN, B. 35, 3866) oder besser beim Schütteln mit Kalilauge (KAHN,



B. 35, 3868; Bog., CH.) in 3-Nitro-phthalsäure-amid-(1) über. Beim Erwärmen mit konzentriertem wäbrigem Ammoniak bildet sich 3-Nitro-phthalsäure-diamid (Bog., Bor.). — $KC_8H_5O_4N_2$ (bei 100°). **B.** Beim Zusatz von alkoh. Kalilauge zu einer alkoh. Lösung von [3-Nitro-phthalsäure]-imid (KAHN, **B. 35, 3867**; vgl. a. Bog., Bor.). Farblose Blättchen.

[3-Nitro-phthalsäure]-äthylimid $C_{10}H_9O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_2H_5$. **B.** Beim Erhitzen des sauren Äthylaminsalzes der 3-Nitro-phthalsäure auf 125–165° (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc. 23, 748*). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser.

[3-Nitro-phthalsäure]-anil $C_{14}H_9O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4O_2N \cdot C_6H_5$. **B.** Bei längerem Erhitzen des Anilinsalzes der 3-Nitro-phthalsäure (Bd. XII, S. 122) auf 120–130° (GRAEBE, BUENZOD, **B. 32, 1992**; BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc. 23, 748*). Beim Kochen von [3-Nitro-phthalsäure]-dianilid mit Eisessig (CHAMBERS, *Am. Soc. 25, 611*; KAUFFMANN, BEISSWENGER, **B. 37, 2610**). Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit Anilin auf ca. 190° (Bog., Bor.). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 134° (G., Bu.), 136–137° (Bog., Bor.), 138° (K., Br.). Unlöslich in Wasser (G., Bu.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aceton (B., B.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisenpulver und Eisessig [3-Amino-phthalsäure]-anil (K., Br.). Beim Erhitzen mit Barytwasser entsteht [3-Nitro-phthalsäure]-anilid-(1) (Bog., Bor.).

[3-Nitro-phthalsäure]-[2-nitro-anil] $C_{14}H_9O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. **B.** Beim Erhitzen des sauren 2-Nitro-anilinsalzes der 3-Nitro-phthalsäure auf 150–200° (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc. 23, 749*). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 167°.

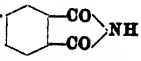
[3-Nitro-phthalsäure]-[3-nitro-anil] $C_{14}H_9O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. **B.** Beim Erhitzen des sauren 3-Nitro-anilinsalzes der 3-Nitro-phthalsäure auf 170–200° (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc. 23, 749*). Beim Erhitzen von 3-Nitro-phthalsäure-bis-[3-nitro-anilid] mit Eisessig (CHAMBERS, *Am. Soc. 25, 611*). — Hellbraune Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 219° (B., B.), 218–219° (CH.).

[3-Nitro-phthalsäure]-[4-nitro-anil] $C_{14}H_9O_6N_2 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. **B.** Analog [3-Nitro-phthalsäure]-[3-nitro-anil] (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc. 23, 750*; CHAMBERS, *Am. Soc. 25, 612*). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 249° (B., B.), 248–249° (CH.). Maßig löslich in Aceton (B., B.).

[3-Nitro-phthalsäure]-o-tolylimid $C_{11}H_9O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. **B.** Beim Erhitzen des o-Toluidinsalzes der 3-Nitro-phthalsäure (Bd. XII, S. 783) auf 160–190° (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc. 23, 750*). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 145°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

[3-Nitro-phthalsäure]-m-tolylimid $C_{11}H_9O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. **B.** Analog [3-Nitro-phthalsäure]-o-tolylimid (B., B., *Am. Soc. 23, 750*). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 129°.

[3-Nitro-phthalsäure]-p-tolylimid $C_{11}H_9O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. **B.** Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-di-p-toluidin mit Eisessig (CHAMBERS, *Am. Soc. 25, 611*). Beim Erhitzen von [3-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit p-Toluidin auf 170–180° (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc. 23, 750*). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 154° (B., B.), 152–153° (CH.).

[4-Nitro-phthalsäure]-imid $C_8H_5O_4N_2$, s. nebenstehende Formel.  **B.** Beim Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes der 4-Nitro-phthalsäure (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc. 23, 755*). Beim Leiten von Ammoniak in geschmolzenes [4-Nitro-phthalsäure]-anhydrid (SEIDEL, BITTNER, *M. 23, 420*). Neben 4-Nitro-phthalsäure beim Behandeln von 5-Nitro-isoindolin (Bd. XX, S. 261) mit Kaliumdichromat in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (FRÄNKEL, **B. 33, 2811**). — Farblose Nadeln (aus Wasser), gelbliche Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 193–195° (F.), 197° (Bog., Bor.), 202° (S., **B. 34, 4351**; S., Br.). Leicht sublimierbar (S., Br.). Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton (S., Br.; vgl. a. Bog., Bor.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure [4-Amino-phthalsäure]-imid (BOGERT, RENSHAW, *Am. Soc. 30, 1141*). Bei der Einw. von Chlorkalk in Natronlauge bilden sich 4-Nitro-2-amino-benzoesäure und in geringerer Menge 5-Nitro-2-amino-benzoesäure (S., S., Br.). Beim Erwärmen mit konzentriertem wäbrigem Ammoniak entsteht 4-Nitro-phthalsäure-diamid (Bog., Bor.). — Kaliumverbindung. Farblos. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wasser (Bog., Bor.).

[4-Nitro-phthalsäure]-methylimid $C_9H_7O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4O_2N \cdot CH_3$. **B.** Beim Erhitzen des sauren Methylaminsalzes der 4-Nitro-phthalsäure auf 175–180° (BOGERT, RENSHAW, *Am. Soc. 30, 1142*). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179–180° (korr.). Leicht löslich in

Aceton, Essigester, Chloroform und heißem Alkohol, löslich in Benzol, Äther und heißem Wasser. — Die Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure liefert [4-Amino-phthalsäure]-methyylimid.

[4-Nitro-phthalsäure]-äthylimid $C_{10}H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen des sauren Äthylaminsalzes der 4-Nitro-phthalsäure (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 756). Beim Erhitzen von [4-Nitro-phthalsäure]-imid-Kalium mit Äthyljodid im Rohr (B., B.). — Hellgelbe Blättchen. F: 111–112°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

[4-Nitro-phthalsäure]-anil $C_{14}H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen des Anilinsalzes der 4-Nitro-phthalsäure (Bd. XII, S. 122) auf 120–130° (GRAEBE, BUENZOD, *B.* **32**, 1993; vgl. BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 756). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 192° (G., Bu.), 194° (Bog., Bor.). Löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol (Bog., Bor.). — Liefert beim Behandeln mit Barytwasser [4-Nitrophthalsäure]-monoanilid (Bog., Bor.).

[4-Nitro-phthalsäure]-[2-nitro-anil] $C_{14}H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Beim Erhitzen des sauren 2-Nitro-anilinsalzes der 4-Nitro-phthalsäure (BOGERT, BOROSCHEK, *Am. Soc.* **23**, 757). — Blaßgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 233°. Schwer löslich in Aceton und Alkohol.

[4-Nitro-phthalsäure]-[3-nitro-anil] $C_{14}H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (Bog., Bor., *Am. Soc.* **23**, 757). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 243°. Schwer löslich in Alkohol und Aceton.

[4-Nitro-phthalsäure]-[4-nitro-anil] $C_{14}H_7O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. B. Analog [4-Nitro-phthalsäure]-[2-nitro-anil] (Bog., Bor., *Am. Soc.* **23**, 757). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 251–253°. Schwer löslich in Aceton, unlöslich in Alkohol.

[4-Nitro-phthalsäure]-o-tolylimid $C_{11}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog [4-Nitro-phthalsäure]-[2-nitro-anil] (Bog., Bor., *Am. Soc.* **23**, 757). — Bräunliches Krystallpulver. F: 160°. Sehr schwer löslich in Alkohol, löslich in Aceton.

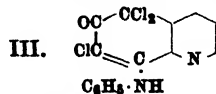
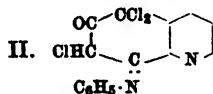
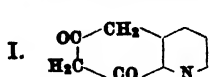
[4-Nitro-phthalsäure]-m-tolylimid $C_{11}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog [4-Nitro-phthalsäure]-[2-nitro-anil] (Bog., Bor., *Am. Soc.* **23**, 757). — Hellbräunliche Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 197°. Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton.

[4-Nitro-phthalsäure]-p-tolylimid $C_{11}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von [4-Nitro-phthalsäure]-anhydrid mit p-Toluidin auf 180–190° (Bog., Bor., *Am. Soc.* **23**, 758). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol + Aceton). F: 165°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton.

2. Dioxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

1. 6,8-Dioxo-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin $C_8H_7O_2N$, Formel I.

5,5,7-Trichlor-6-oxo-8-phenylimino-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin bzw. 5,5,7-Trichlor-8-anilino-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin $C_{14}H_6ON_2Cl_3$, Formel II bzw. III. B. Aus



5,5,7,8-Tetrachlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin (S. 303) und Anilin in Eisessig (ZINCKE, *A.* **284**, 223; Z., WINZHEIMER, *A.* **290**, 334). — Bräunlichgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 200–202° (Zers.) (Z.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig; unlöslich in verd. Natronlauge (Z.). — Löst sich in wäßrig-alkoholischer Natronlauge mit roter Farbe unter Zersetzung (Z.). Ist gegen Säuren ziemlich beständig (Z.). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Essigsäure 5,7-Dichlor-8-anilino-6-oxo-chinolin (Syst. No. 3423) (Z.). Reagiert mit Anilin unter Bildung von 7-Chlor-6-anilino-chinolinchinon-(5,8)-anil-(8) (Z.; Z., W.).

2. 2,3-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2,3-Dioxy-chinolin, S. 171.

3. 3,4-Dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2,4-Dioxy-chinolin, S. 171.

1-Methyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{matrix}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 1-Methyl-4-äthoxy-chinolon-(2) oder 1-Methyl-4-meth-

oxy-chinolon-(2) beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 120° (FRIEDLAENDER, MÜLLER, B. 20, 2014). — Nadeln. F: $259-260^\circ$. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalilauge; scheidet sich beim Einleiten von Kohlendioxyd wieder ab. — Gibt bei der Einw. von salpetriger Säure 1-Methyl-2.4-dioxo-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydrochinolin (S. 565).

4. **1.3-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Homophthalsäureimid**, **Homophthalimid** $C_8H_5O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1.3-Dioxy-isochinolin, S. 176.

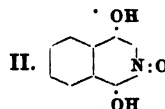
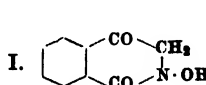
N-Methyl-homophthalimid $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$. B. Durch Erhitzen von Homophthalsäure mit Methylamin (GABRIEL, B. 19, 2365). — Nadeln (aus Wasser). F: 123° ; Kp: $314-318^\circ$; leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln sowie in Alkalilauge (G.). — Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht Isochinolin (LE BLANC, B. 21, 2300). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 100° α , α -Dimethyl-homophthalsäure-methylimid (S. 516) (G.).

N-Äthyl-homophthalimid $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. B. Durch Destillation einer Lösung von Homophthalsäure in Äthylamin (PULVERMACHER, B. 20, 2493). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 105° . Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalilauge. — Gibt beim Kochen mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge α , α -Diäthyl-homophthalsäure-äthylimid (S. 517). Liefert bei kurzem Kochen mit Benzaldehyd α -Benzal-homophthalsäure-äthylimid (S. 538). Beim Behandeln mit Benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung erhält man α -Benzolazo-homophthalsäure-äthylimid.

N-Benzyl-homophthalimid $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$. B. Durch Destillation von Homophthalsäure mit Benzylamin (PULVERMACHER, B. 20, 2497). — Gelbgrüne Krystalle (aus Alkohol). F: 127° . Löslich in Alkalilauge.

5. **1.4-Dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_8H_5O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1.4-Dioxy-isochinolin, S. 176.

2-Oxy-1.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin bzw. **1.4-Dioxy-isochinolin-2-oxyd** $C_8H_5O_3N$, Formel I bzw. II, „**2.4-Dioxy-isocarbostyryl**“. Zur Konstitution vgl. a. FRIEDLAENDER, B. 47 [1914], 3369. — B. Durch Reduktion von ω -Nitro-acetophenon-carbonsäure-(2) mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (GABRIEL, B. 26, 577). — Hellrosa Nadeln (aus Wasser). Färbt sich beim Erhitzen dunkler, ist bis 250° nicht geschmolzen (G.). Leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge mit gelber Farbe (G.). — Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme (G.). Bei der Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor bei 170° erhält man 1-Oxy-isochinolin (G.). Die ammoniakalische Lösung liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbad Carbindigo (Syst. No. 3632) (G.).



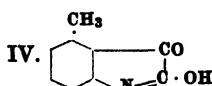
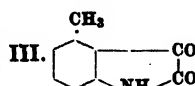
6. **2.3-Dioxo-4-methyl-indolin** bzw.

2-Oxy-3-oxo-4-methyl-indolenin

$C_9H_7O_2N$, Formel III bzw. IV, **4-Methyl-isatin**.

Zur Konstitution vgl. F. MAYER, SCHULZE, B. 58

[1925], 1465. — B. Neben 6-Methyl-isatin beim Erwärmen von Oxalsäure-bis-m-tolylimidchlorid mit konz. Schwefelsäure auf $90-95^\circ$ (BAUER, B. 40, 2662; 42, 2116; D.R.P. 193633; C. 1908 I, 1001; Frl. 9, 518; M., SCHU., B. 58, 1466). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (M., SCHU.; M., SCHÄFER, ROSENBAACH, Ar. 1929, 579). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol und Äther, löslich in Methanol, Alkohol, Essigester, Aceton und Chloroform, leicht löslich in Eisessig (B., B. 42, 2116).



4-Methyl-isatin-oxim-(3) $C_9H_7O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ bzw.

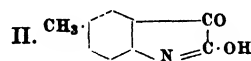
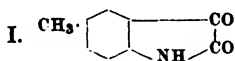
$CH_3 \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OH}$. B. Aus 4-Methyl-isatin und Hydroxylamin in wäßr. Lösung

(BAUER, *B.* 42, 2118). — Gelbe Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 235°. Unlöslich in Ligroin, Benzol, Äther und Chloroform, sehr schwer löslich in Methanol und Wasser, schwer in Alkohol und Essigester.

4-Methyl-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{15}H_{13}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} C:N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \backslash \quad / \\ CO \quad NH \end{matrix}$ bzw.

desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Methyl-isatin und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (BAUER, *B.* 42, 2118). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. Leicht löslich in Eisessig und Aceton, schwer in Methanol, Alkohol und Essigester, sehr schwer in Ligroin, Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

7. 2,3-Dioxo-5-methyl-indolin bzw. **2-Oxy-3-oxo-5-methyl-indolentin** $C_8H_7O_2N$, Formel I bzw. II,



5-Methyl-isatin. *B.* Aus Di-p-toluidino-essigsäureäthylester durch Behandeln mit Mineralsäuren unter Luftzutritt (OSTROMYSSLENSKI, *B.* 41, 3033). Durch Erwärmen von Oxalsäure-bis-p-tolylimidechlorid mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BAUER, *B.* 40, 2661; D.R.P. 193633; *C.* 1908 I, 1001; *Frdl.* 9, 518; vgl. a. O., *B.* 40, 4977; *B.*, *B.* 41, 450). Durch Behandeln von 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) mit kalter konzentrierter Salzsäure oder warmer verdünnter Salzsäure (P. MEYER, *B.* 16, 2265; D.R.P. 25136; *Frdl.* 1, 148). — Rote Blättchen. F: 184° (PANAOTOVIC, *J. pr.* [2] 33, 58; O., *B.* 41, 3034), 187° (MEY.; *B.*, *B.* 41, 450; HELLER, *A.* 332, 261). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (MEY.). Leicht löslich in heißer Salzsäure, löslich in Alkalilauge mit tiefvioletter Farbe; die violetten Lösungen färben sich beim Aufbewahren, schneller beim Erwärmen, unter Bildung der Salze der 5-Methyl-isatinsäure gelb und scheiden auf Zusatz von Salzsäure 5-Methyl-isatin wieder ab (MEY.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig unterhalb 40° Methyl-

isatinsäureanhydrid $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CO \cdot O \\ \backslash \quad / \\ NH \quad CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (P.). Gibt mit Anilin in heißem absolutem Alkohol 5-Methyl-isatin-anil-(3) (MEY.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt bei der Einw. von thiophenhaltigem Benzol Methylindophenin (s. u.) (MEY.). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe und fällt beim Verdünnen unverändert wieder aus (MEY.).

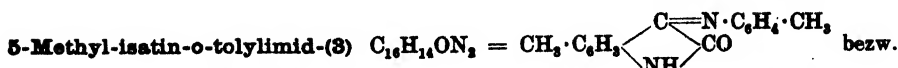
Methylindophenin $C_{14}H_{11}O_2N_2S_2$. Zur Konstitution vgl. die bei Indophenin (S. 438) zitierte Literatur. — *B.* Durch Einw. von Thiophen in Benzol auf eine Lösung von 5-Methyl-isatin in konz. Schwefelsäure (P. MEYER, *B.* 16, 2269). — Blaues Pulver. Verkohlt beim Erhitzen. Schwer löslich in Wasser mit schwach violetter Farbe, in Alkohol und Eisessig mit tiefblauer Farbe, leichter in heißem Phenol. — Liefert bei der Reduktion mit Zink in Eisessig eine hellgrüne Küpe, die bei der Oxydation an der Luft Methylindophenin zurückliefert.

5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(2) $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} CO \\ \backslash \quad / \\ C:N \quad NH \end{matrix} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.*

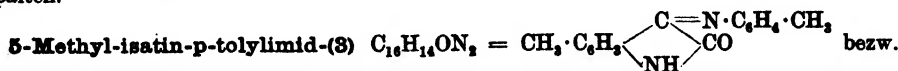
Aus Thiooxalsäure-amid-[N.N'-di-p-tolyl-amidin] (Bd. XII, S. 933) durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure (GEIGY & Co., D.R.P. 115465; *C.* 1901 I, 71; *Frdl.* 8, 581). — Dunkelbraunviolette Nadeln (aus Benzol). F: 180° (nach vorheriger Zersetzung). Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich leicht in Alkohol mit brauner Farbe, ziemlich schwer in kaltem Benzol mit blauroter Farbe. — Die braune alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge blau.

5-Methyl-isatin-imid-(3), 5-Methyl-imesatin $C_8H_7ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} C:(NH) \\ \backslash \quad / \\ NH \quad CO \end{matrix}$ bzw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) mit alkoh. Ammoniak auf 100° (P. MEYER, *B.* 16, 2264). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. — Gibt beim Behandeln mit Säuren oder Laugen kein 5-Methyl-isatin.

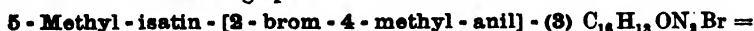
5-Methyl-isatin-anil-(3) $C_{15}H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{matrix} C:(N \cdot C_6H_5) \\ \backslash \quad / \\ NH \quad CO \end{matrix}$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 5-Methyl-isatin und Anilin in heißem absolutem Alkohol (P. MEYER, *B.* 16, 2267). — Gelbrote Tafeln oder Prismen. F: 239–240°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Wasser mit orangegelber Farbe. — Gibt mit Natronlauge in der Kälte ein unbeständiges Salz, beim Erwärmen 5-methyl-isatinsäures Natrium. Wird durch Salzsäure leicht in 5-Methyl-isatin und Anilin gespalten.



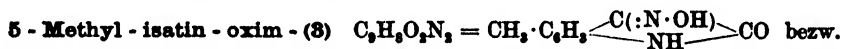
desmotrope Form. *B.* Aus 5-Methyl-isatin und o-Toluidin in Alkohol (P. MEYER, *B.* 16, 2268). — Rote Prismen. *F:* 191°. — Wird durch Salzsäure sowie durch heiße Natronlauge gespalten.



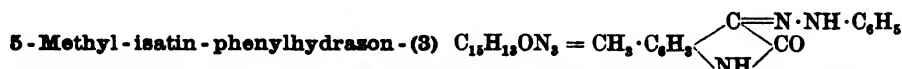
desmotrope Form. *B.* Aus Dichloressigsäure und p-Toluidin in heißer wäßriger oder alkoholischer Lösung oder durch Erhitzen von Dichloressigsäure oder Dichloressigsäureamid mit p-Toluidin unter Luftzutritt (P. MEYER, *B.* 16, 2262; D.R.P. 25136; *Frdl.* 1, 148; vgl. DUISBERG, *B.* 18, 190; HELLER, *A.* 332, 247). Aus Dichloressigsäure-p-toluidid und p-Toluidin auf dem Wasserbad unter Luftzutritt (H., *A.* 332, 260). Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen 5-Methyl-isatin und p-Toluidin in absol. Alkohol (M.). Durch Oxydation von 3-p-Toluidino-5-methyl-oxindol in alkoh. Lösung durch Luftsauerstoff oder schwache Oxydationsmittel (D., *B.* 18, 192; BAYER & Co., D.R.P. 27979; *Frdl.* 1, 149). — Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol), orangefelbe Nadeln (aus Aceton). *F:* 259° (M.; D.; H.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich mit gelbroter Farbe in heißem Alkohol und Äther (M.). — Wird durch kalte konzentrierte Salzsäure oder heiße verdünnte Salzsäure in 5-Methyl-isatin und p-Toluidin gespalten (M.). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Suspension in Alkohol entsteht 5-Methyl-isatin (D.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° erhält man 5-Methyl-isatin-imid-(3) und p-Toluidin (M.). — Natriumsalz. Rote Prismen (M.). Wird durch Wasser gespalten.



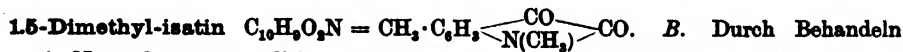
$CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \diagup C=N \cdot C_6H_4 \cdot Br \cdot CH_3 \\ \diagdown NH \\ CO \end{array}$ bzw. desmotrope Form. *B.* Aus 5-Methyl-isatin und 2-Brom-4-methyl-anilin in heißem absolutem Alkohol (P. MEYER, *B.* 16, 2267). — Ziegelrote Krystalle (aus Alkohol). *F:* 210°.



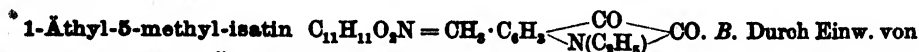
$CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{array}{c} \diagup C(N:OH) \\ \diagdown N \\ CO \end{array} \cdot OH$. *B.* Aus 5-Methyl-isatin und Hydroxylamin-hydrochlorid bei Gegenwart von Natriumcarbonat in alkoh. Lösung (P. MEYER, *B.* 16, 2268). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F:* 225–226°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Löst sich in Kalilauge unzersetzt mit gelber Farbe.



bzw. desmotrope Formen. *B.* Durch Erwärmen von 5-Methyl-isatin mit überschüssigem Phenylhydrazin (ΠΑΝΑΟΤΟΒΙΟ, *J. pr.* [2] 33, 73). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Chloroform). Sublimiert bei 240° unzersetzt. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 300°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser.



einer mit Natronlauge neutralisierten Lösung von 1,5-Dimethyl-indol-carbonsäure-(2) mit Natriumhypochlorit und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HEGEL, *A.* 332, 217). — Rote Nadeln. *F:* 148°.



konz. Salzsäure auf 1-Äthyl-5-methyl-isatin-p-tolylimid-(3) (DUISBERG, *B.* 18, 199). Beim Behandeln von 1-Äthyl-5-methyl-indol-carbonsäure-(2) mit Natriumhypochlorit in schwach alkalischer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HEGEL, *A.* 332, 219). — Dunkelrote Krystalle (aus Wasser oder Ligroin). *F:* 109° (H.), 109–110° (D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin und heißem Wasser; löst sich in kalter verdünnter Natronlauge oder heißer Natriumcarbonat-Lösung mit gelber Farbe und scheidet sich auf Zusatz von Säure aus den Lösungen unverändert wieder ab (D.). — Ist gegen heiße konzentrierte Salzsäure beständig (D.). Reduktion mit Ammoniumsulfid in alkoh. Lösung: D. — Gibt mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung (D.).

1-Äthyl-5-methyl-isatin-p-tolylimid-(3) $C_{18}H_{18}ON_2 =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} C(:N \cdot C_2H_5 \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_2H_5) \end{array} \cdot CO$. B. Beim Kochen von 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) mit Äthylbromid in Natriumäthylat-Lösung (DUISBERG, B. 18, 198). — Orangerote Prismen. F: 151—152°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Benzol und Eisessig. — Wird durch Alkalilauge oder Alkalicarbonat-Lösung erst bei längerem Kochen zersetzt. Gibt bei der Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure 1-Äthyl-5-methyl-isatin.

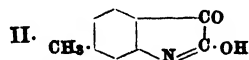
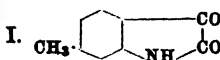
1-Acetyl-5-methyl-isatin $C_{11}H_{10}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot CH_3) \end{array} \cdot CO$. B. Durch Kochen von 5-Methyl-isatin mit Acetanhydrid (DUISBERG, B. 18, 197; PANAOTIĆ, J. pr. [2] 33, 71; BISCHLER, MUNTENDAM, B. 28, 724). Aus 1-Acetyl-5-methyl-isatin-p-tolylimid-(3) durch Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure (D.). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). F: 172° (D.; P.; B., M.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leichter in Chloroform und Benzol (D.). — Leicht löslich in kalter Natronlauge und heißer Natriumcarbonat-Lösung mit dunkelgelber Farbe; aus der Lösung scheidet sich beim Ansäuern 6-Acetamino-3-methyl-phenylglyoxyssäure ab (D.; B., M.); den Äthylester dieser Säure erhält man beim Kochen von 1-Acetyl-5-methyl-isatin mit verd. Alkohol (D.), das Amid beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak (P.). 1-Acetyl-5-methyl-isatin gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin eine Verbindung $C_{21}H_{18}N_5$ (?) [gelbe Krystalle; F: 255° (Zers.); fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform] (P., J. pr. [2] 33, 74).

1-Acetyl-5-methyl-isatin-p-tolylimid-(3) $C_{18}H_{18}O_2N_2 =$
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} C(:N \cdot C_2H_5 \cdot CH_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot CH_3) \end{array} \cdot CO$. B. Aus 5-Methyl-isatin-p-tolylimid-(3) und überschüssigem Acetanhydrid auf dem Wasserbad (DUISBERG, B. 18, 196). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 121—122°. Unlöslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. — Wird von kalter konzentrierter Salzsäure in p-Toluidin und 1-Acetyl-5-methyl-isatin gespalten.

1-Propionyl-5-methyl-isatin $C_{13}H_{14}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot C_2H_5) \end{array} \cdot CO$. B. Durch Kochen von 5-Methyl-isatin mit überschüssigem Propionsäureanhydrid (BISCHLER, MUNTENDAM, B. 28, 731). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 143°. Leicht löslich in Alkohol und warmem Benzol, unlöslich in Wasser. — Aus der Lösung in verd. Natronlauge scheidet sich beim Ansäuern 6-Propionylamino-3-methyl-phenylglyoxyssäure ab; das Amid dieser Säure erhält man beim Behandeln von 1-Propionyl-5-methyl-isatin in Benzol mit alkoh. Ammoniak.

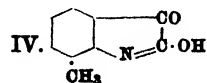
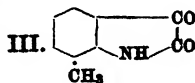
1-Benzoyl-5-methyl-isatin $C_{18}H_{14}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot C_6H_5) \end{array} \cdot CO$. B. Durch Erhitzen von 5-Methyl-isatin mit überschüssigem Benzoesäureanhydrid auf 160° (BISCHLER, MUNTENDAM, B. 28, 735). — Gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). F: 193°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Äther. — Löst sich in Natronlauge beim Erwärmen unter Bildung von 6-Benzamino-3-methyl-phenylglyoxyssäure.

8. 2,3-Dioxo-6-methyl-indolin bzw. **2-Oxy-3-oxo-6-methyl-indolenin** $C_8H_7O_2N$, Formel I bzw. II,



6-Methyl-isatin. B. Bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf 1.3.4-Trioxo-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin in verd. Natronlauge (FINDERLEE, B. 38, 3551). Neben 4-Methyl-isatin beim Erwärmen von Oxalsäure-bis-m-tolylimidchlorid mit konz. Schwefelsäure auf 90—95° (BAUER, B. 40, 2662; 42, 2116; F. MAYER, SCHULZE, B. 58 [1925], 1466). — Rote Nadeln (aus Wasser); F: 169° (F.). Platten; F: 187° (M., SCHÄFER, ROSENBACH, Ar. 1929, 579). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol eine blaue Färbung (F.).

9. 2,3-Dioxo-7-methyl-indolin bzw. **2-Oxy-3-oxo-7-methyl-indolenin** $C_8H_7O_2N$, Formel III bzw. IV, **7-Methyl-isatin**.



B. Beim Erhitzen von Oxalsäure-bis-o-tolylimidchlorid mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BAUER, B. 40, 2656; D. R. P. 193633; C. 1906 I, 1001; Frl. 9, 518). Durch Behandeln von 7-Methyl-isatin-o-tolylimid-(3) mit

kalter konzentrierter Salzsäure (OSTROMYSSLENSKI, *B.* 40, 4974). Durch Oxydation von 7,7-Dimethyl-indigo-bis-p-tolylimid-(3,3') mit Chromsäure in Eisessig (GRANDMOUGIN, DES-SOULAVY, *B.* 42, 3641, 4407). — Rote Nadeln (aus Wasser oder Alkohol oder durch Sublimation). F: 266° (B.; O.). Unlöslich in Benzol, Toluol, Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in Essigester, Chloroform, Methanol, Alkohol, Aceton, Amylalkohol und Eisessig, leicht in Pyridin; 1 g löst sich in ca. 1,5 l siedendem Wasser (B.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol eine blaue Färbung (B.).

7-Methyl-isatin-o-tolylimid-(2) $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus Thiooxalsäure-amid-[N,N'-di-o-tolyl-amidin] (Bd. XII, S. 799) durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 90° (GEIGY & Co., D. R. P. 115465; *C.* 1901 I, 71; *Frdl.* 6, 581). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol und Äther mit braunroter, in heißem Benzol mit himbeerroter Farbe. — Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Natronlauge intensiv blau.

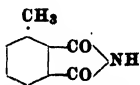
7-Methyl-isatin-o-tolylimid-(3) $C_{16}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, bezw. desmotrope Form. Beim Erwärmen von Dichloressigsäure mit o-Toluidin auf dem Wasserbad (OSTROMYSSLENSKI, *B.* 40, 4973; vgl. dagegen HELLER, *A.* 375 [1910], 272). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: ca. 225° (Zers.) (O.). Die rote alkoholische Lösung wird auf Wasserzusatz farblos (O.). — Gibt beim Behandeln mit Säuren 7-Methyl-isatin (O.).

7-Methyl-isatin-oxim-(3) $C_9H_8O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \diagup \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CO}$ bezw. $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \diagup \text{N} \end{smallmatrix} \cdot \text{C} \cdot \text{OH}$. *B.* Aus 7-Methyl-isatin und Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Kalilauge (BAUER, *B.* 40, 2657; D. R. P. 193633; *C.* 1908 I, 1001; *Frdl.* 9, 518). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 235°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und Essigester, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Benzol. Löst sich in verd. Alkalilauge und scheidet sich aus der Lösung auf Zusatz von Säure wieder aus.

7-Methyl-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{15}H_{13}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5$, bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 7-Methyl-isatin und Phenylhydrazin in Essigsäure (BAUER, *B.* 40, 2657; D. R. P. 193633; *C.* 1908 I, 1001; *Frdl.* 9, 518). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 242°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in Eisessig.

1,7-Dimethyl-isatin $C_{10}H_8O_2N = CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{N}(\text{CH}_3) \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \cdot \text{CO}$. *B.* Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf 1,7-Dimethyl-indol-carbonsäure-(2) in schwach alkalischer Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HEGEL, *A.* 232, 221). — Ziegelrote Nadeln (aus Wasser). F: 157°.

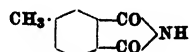
10. 1,3-Dioxo-4-methyl-isotindolin, [3-Methyl-phthalsäure]-imid $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3-Methyl-phthalsäure mit Ammoniumrhodanid auf 150° (YOUNG, *B.* 25, 2107). — Nadeln (aus Benzol). F: 183—184° (Y.), 187° (JÜRGENS, *B.* 40, 4413). Leicht löslich in Alkohol und siedendem Benzol, ziemlich leicht in siedendem Wasser; leicht löslich in Kalilauge (Y.).



[3-Methyl-phthalsäure]-imid-N-essigsäure, [3-Methyl-phthalyl]-glycin $C_{11}H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von [3-Methyl-phthalsäure]-anhydrid mit Glykokoll (JÜRGENS, *B.* 40, 4413). — Nadeln (aus Wasser). F: 195°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

Methylester $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Durch Verestern der vorangehenden Verbindung mit methylalkoholischer Salzsäure (JÜRGENS, *B.* 40, 4413). — F: 105°.

11. 1,3-Dioxo-5-methyl-isotindolin, [4-Methyl-phthalsäure]-imid $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen [4-Methyl-phthalsäure]-anhydrid und Harnstoff auf 170° (NIEMENTOWSKI, *M.* 12, 627). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (N.). Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, kaltem Aceton und siedendem Benzol, löslich in siedendem Wasser, unlöslich in verd. Mineralsäuren, löslich in Alkalilauge (N.). — Geht bei der Einw. von wäßrig-alkoholischem Ammoniak bei 40° in 4-Methyl-phthalsäure-diamid über (N.). — Kaliumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (FINDEKLE, *B.* 38, 3546).



[4-Methyl-phthalsäure]-p-tolylimid $C_{16}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Destillation äquimolekularer Mengen 4-Methyl-phthalsäure und p-Toluidin (NIEMENTOWSKI, *M.* 12, 630). — Krystalle. *F*: 180°. Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Essigester, schwerer in Aceton und siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Mineralsäuren und Alkalilauge.

[4-Methyl-phthalsäure]-[2-oxy-anil] $C_{15}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_3O_2N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen [4-Methyl-phthalsäure]-anhydrid und 2-Aminophenol auf 170°, zuletzt kurz auf 220° (NIEMENTOWSKI, *M.* 12, 631). Bei der Destillation von 4-Methyl-phthalsäure-mono-[2-oxy-anilid]-(1) (*N.*). — Tafeln (aus Alkohol). *F*: 205°. Sehr leicht löslich in Essigester, ziemlich leicht in Alkohol, löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Wasser. — Löslich in Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen unter Bildung von 4-Methyl-phthalsäure-mono-[2-oxy-anilid].

[4-Methyl-phthalsäure]-imid-N-essigsäure, [4-Methyl-phthalyl]-glycin $C_{11}H_9O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen von [4-Methyl-phthalsäure]-anhydrid mit Glykokoll (FINDEKLEE, *B.* 38, 3546). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 193—194°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — Kupfersalz. Nadeln. — $AgC_{11}H_9O_4N$. Niederschlag.

Äthylester $C_{12}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_3O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Verestern mit Alkohol und Salzsäure (FINDEKLEE, *B.* 38, 3546). Durch Erhitzen von [4-Methyl-phthalsäure]-imid-Kalium mit Chloressigsäureäthylester (FINDEKLEE, *B.* 38, 3546). — Krystalle (aus Wasser). *F*: 97°.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_2N$.



4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-pyrrolidin $C_{16}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} OC-CH_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus Benzanilin und Brenztraubensäure in Benzol unter Kühlung (SCHIFF, GIGLI, *B.* 31, 1310; GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* 20, 483). — Blättchen. *F*: 148° (GA.-TH.). Ätherische Ferri-chlorid-Lösung färbt die Benzol-Lösung nicht (SCH., GL.).

1-[4-Nitro-phenyl]-4.5-dioxo-2-phenyl-pyrrolidin $C_{16}H_{11}O_4N_2 = \begin{array}{c} OC-CH_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-anilin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol (BORSCHKE, *B.* 41, 3894). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). *F*: 188—189°.

5-Oxo-4-phenylimino-1.2-diphenyl-pyrrolidin $C_{22}H_{19}ON_2 = C_6H_5 \cdot N : C-CH_2 \cdot \begin{array}{c} OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, *M.* 20, 486; SIMON, CONDURCH, *A. ch.* [8] 12, 17; BORSCHKE, *B.* 41, 3886. — *B.* Beim Zufügen einer äther. Lösung von 1 Mol Anilin zu einer gut gekühlten, ätherischen Lösung von 1 Mol Benzaldehyd und 1 Mol Brenztraubensäure (DOEBNER, GIESECKE, *A.* 242, 290; vgl. G.-TH., *B.* 32, 2274). Man versetzt eine Lösung von Benzanilin in dem 10-fachen Gewicht Benzol mit der äquimolekularen Menge Brenztraubensäureester in 5%iger Benzol-Lösung (G.-TH., *M.* 20, 481). — Nadeln (aus Eisessig). *F*: 225°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löslich in heißem Äther, Petroläther, Eisessig und Benzol; unlöslich in Alkalilauge und Säuren; löst sich in konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Anilin (DOE., GIE.).

1-[3-Chlor-phenyl]-5-oxo-4-[3-chlor-phenylimino]-2-phenyl-pyrrolidin $C_{22}H_{17}ON_2Cl_2 = \begin{array}{c} C_6H_4Cl \cdot N : C-CH_2 \cdot \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Chlor-anilin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol auf dem Wasserbad, neben 7-Chlor-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (BORSCHKE, *B.* 41, 3890). — Nadeln (aus Eisessig). *F*: 199° bis 200°. Unlöslich in verd. Alkalilauge.

1-[4-Chlor-phenyl]-5-oxo-4-[4-chlor-phenylimino]-2-phenyl-pyrrolidin $C_{22}H_{17}ON_2Cl_2 = \begin{array}{c} C_6H_4Cl \cdot N : C-CH_2 \cdot \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4Cl) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-anilin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol auf dem Wasserbade, neben 6-Chlor-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(4) (BORSCHKE, *B.* 41, 3891). — Nadelchen (aus Eisessig). *F*: 203—204°. Unlöslich in Alkalilauge.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[3-nitro-phenylimino]-2-phenyl-pyrrolidin
 $C_{22}H_{18}O_5N_4 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C \text{---} CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Erwärmen von 3-Nitro-anilin mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol oder Eisessig (BORSCHÉ, B. 41, 3893). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure oder Äthylacetat). F: 212° (Zers.). — Wird durch heiße Salzsäure unter Abspaltung von 3-Nitro-anilin langsam zersetzt.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-oxo-4-[4-nitro-phenylimino]-2-phenyl-pyrrolidin
 $C_{22}H_{18}O_5N_4 = \begin{array}{c} O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N : C \text{---} CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Erwärmen von 4-Nitro-anilin, Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Eisessig (BORSCHÉ, B. 41, 3894). — Gelbe Nadelchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 220—221° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Toluol, Eisessig und Essigester, ziemlich leicht in Chloroform und Aceton.

1-p-Tolyl-5-oxo-4-p-tolylimino-2-phenyl-pyrrolidin $C_{24}H_{22}ON_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C \text{---} CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, M. 20, 487; SIMON, CONDUCHÉ, A. ch. [8] 12, 17; BORSCHÉ, B. 41, 3886. — B. Beim Vermischen der äther. Lösungen äquimolekularer Mengen Brenztraubensäure, Benzaldehyd und p-Toluidin unter Abkühlen (DOEBNER, GIESBOCKE, A. 242, 295). — Nadeln (aus Eisessig); F: 204—205°; unlöslich in Alkaliläugen und in verd. Säuren (D., G.).

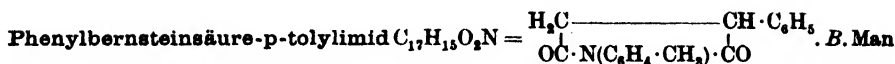
1-[4-Acetyl-phenyl]-5-oxo-4-[4-acetyl-phenylimino]-2-phenyl-pyrrolidin
 $C_{26}H_{22}O_3N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : C \text{---} CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Erhitzen von 4-Amino-acetophenon mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCHÉ, B. 41, 3892). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 238—239°.

1-[3-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-[3-carboxy-phenylimino]-2-phenyl-pyrrolidin
 $C_{24}H_{18}O_5N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N : C \text{---} CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, M. 20, 487; SIMON, CONDUCHÉ, A. ch. [8] 12, 17; BORSCHÉ, B. 41, 3886. — B. Bei kurzem Kochen von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure und 3-Amino-benzoesäure in Alkohol (DOEBNER, FETTBACH, A. 281, 5). — Pulver (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung; leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform und Benzol (D., F.).

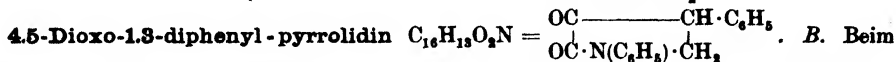
1-[4-Carboxy-phenyl]-5-oxo-4-[4-carboxy-phenylimino]-2-phenyl-pyrrolidin
 $C_{24}H_{18}O_5N_2 = \begin{array}{c} HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N : C \text{---} CH_3 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, M. 20, 487; SIMON, CONDUCHÉ, A. ch. [8] 12, 17; BORSCHÉ, B. 41, 3886. — B. Bei kurzem Kochen von Benzaldehyd mit Brenztraubensäure und 4-Amino-benzoesäure in Alkohol (DOEBNER, FETTBACH, A. 281, 4). — Mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin (D., F.).

2. 2.5-Dioxo-3-phenyl-pyrrolidin, Phenylbernsteinsäure-imid
 $C_{10}H_9O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. B. Bei der Destillation des Ammoniumsalzes der Phenylbernsteinsäure im Vakuum (WEGSCHEIDER, HECHT, M. 24, 422). — Prismen (aus Eisessig und Wasser). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser.

Phenylbernsteinsäure-anil $C_{15}H_{13}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \text{---} CH \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erwärmen der beiden Phenylbernsteinsäure-monoanilide vom Schmelzpunkt 175° und 170° (Bd. XII, S. 314) mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, A. 354, 139) oder beim Erhitzen des Monoanilids vom Schmelzpunkt 170° über den Schmelzpunkt (HANN, LAPWORTH, Soc. 65, 1367). — Nadeln (aus Essigester). F: 136° (A.), 137—138° (H., L.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Petroläther (H., L.).

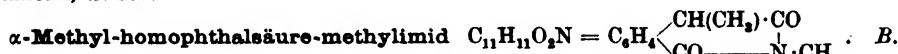


läßt Phenylbernsteinsäureanhydrid auf p-Toluidin in Benzol-Lösung einwirken und erhitzt das Reaktionsprodukt über den Schmelzpunkt (HANN, LAPWORTH, Soc. 85, 1367). Beim Behandeln der beiden Phenylbernsteinsäure-p-toluide (Bd. XII, S. 939) mit Acetylchlorid (ANSCHÜTZ, A. 354, 143). — Nadeln (aus Benzol). F: 139° (A.), 138—139° (H., L.).



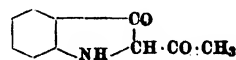
Erhitzen von Phenylbrenztraubensäure mit Anilin und Formaldehyd in Alkohol (BORSCH, B. 42, 4078). — Krystallpulver. F: ca. 208°.

4. 1,3-Dioxo-4-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, α -Methyl-homophthalsäure-imid $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} CH(CH_3) \cdot CO \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CO - \text{---} - NH \end{array}$ ist desmotrop mit 1,3-Dioxy-4-methyl-isochinolin, S. 180.

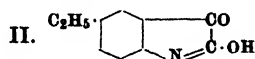
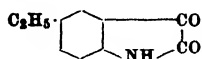


Man dampft eine Lösung von α -Methyl-homophthalsäure mit überschüssigem Methylamin ein und destilliert den Rückstand (GABRIEL, POSNER, B. 27, 2496). — Nadeln (aus verd. Methanol). F: 64—66°. Kp_{100} : 310—311°. Leicht löslich in Methanol, Benzol, Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser.

5. 3,2'-Dioxo-2-äthyl-indolin, 3-Oxo-2-acetyl-indolin $C_{10}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxy-2'-oxo-2-äthyl-indol, S. 589.

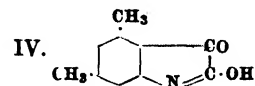
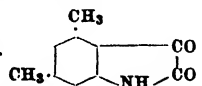


6. 2,3-Dioxo-5-äthyl-indolin bzw. 2-Oxy-3-oxo-5-äthyl-indolenin $C_{10}H_9O_2N$, Formel I bzw. II,

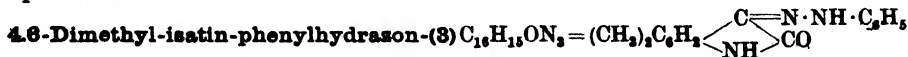


5-Äthyl-isatin. B. Man erhitzt 4-Äthyl-anilin und Dichloressigsäure in Alkohol und spaltet das nicht rein erhaltene 5-Äthyl-isatin-[4-äthyl-anil]-(3) mit Salzsäure (PAUCKSCH, B. 17, 2805). — Rote Nadeln (aus Wasser). F: 137°.

7. 2,3-Dioxo-4,6-dimethyl-indolin bzw. 2-Oxy-3-oxo-4,6-dimethyl-indolenin $C_{10}H_9O_2N$, Formel III bzw. IV,

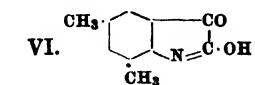
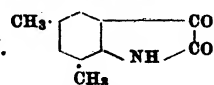


4,6-Dimethyl-isatin. B. Beim Erwärmen von 3-[symm.-m-Xylidino]-4,6-dimethyl-oxindol (Syst. No. 3427) mit Jod in Eisessig (HELLER, A. 358, 367). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 238—239°. Schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol. Gibt langsam eine grüne Indopheninreaktion.



bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von 4,6-Dimethyl-isatin und essigsaurem Phenylhydrazin in Alkohol (HELLER, A. 358, 368). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 238—239°. Leicht löslich in heißem Benzol und Eisessig.

8. 2,3-Dioxo-5,7-dimethyl-indolin bzw. 2-Oxy-3-oxo-5,7-dimethyl-indolenin $C_{10}H_9O_2N$, Formel V bzw. VI,



5,7-Dimethyl-isatin. B. Beim Erhitzen von 3-[asymm.-m-Xylidino]-5,7-dimethyl-oxindol (Syst. No. 3427) mit Brom in Eisessig (HELLER, A. 358, 364). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol), Blätter oder Stäbchen

(aus Essigsäure). F: 243°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leicht in Chloroform; löslich in Alkalilauge. Gibt die Indopheninreaktion.

3-Brom-3-[asymm.-m-xylidino]-5.7-dimethyl-oxindol $C_{18}H_{19}ON_2Br = (CH_3)_2C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CBr}[\text{NH} \cdot C_6H_4(CH_3)_2] \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$. B. Aus 3-[asymm.-m-Xylidino]-5.7-dimethyl-oxindol (Syst. No. 3427) und Brom in kaltem Eisessig (HELLER, A. 358, 366). — Nadeln (aus Toluol). F: ca. 215°. Schwer löslich in heißem Aceton, Alkohol und Chloroform.

5.7-Dimethyl-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{16}H_{15}ON_3 = (CH_3)_2C_6H_3 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 5.7-Dimethyl-isatin und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (HELLER, A. 358, 366). — Hellgelbe Nadeln (aus viel Alkohol). F: 272°. Schwer löslich in heißem Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in Chloroform.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{11}H_{11}O_2N$.

1. 2.6-Dioxo-4-phenyl-piperidin, β -Phenyl-glutarsäure-imid $C_{11}H_{11}O_2N = H_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{OC} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ \diagdown \end{array}$. B. Man leitet in die Schmelze von β -Phenyl-glutarsäure unter stärkerem Erhitzen Ammoniak ein (HERRMANN, VORLÄNDER, *Abh. d. naturforschenden Ges. zu Halle* 21, 260; C. 1899 I, 730). — Blättchen (aus Wasser, Alkohol oder Benzol). F: 173—174°. Löslich in kalter Natronlauge, unlöslich in Soda-Lösung, Ammoniak und verd. Salzsäure.

β -Phenyl-glutarsäure-anil $C_{17}H_{15}O_2N = H_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{OC} \text{---} \text{N}(C_6H_5) \text{---} \text{CO} \\ \diagdown \end{array}$. B. Man erhitzt β -Phenyl-glutarsäure-monoanilid (Bd. XII, S. 314) (AVERY, BOUTON, *Am.* 20, 513). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223°.

2. 1.3-Dioxo-4-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, α -Äthyl-homophthalsäure-imid $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}(C_2H_5) \cdot \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{array}$ ist desmotrop mit 1.3-Dioxy-4-äthyl-isochinolin, S. 181.

3. 1.3-Dioxo-4.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, α,α -Dimethyl-homophthalsäure-imid $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(CH_3)_2 \cdot \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{array}$. B. Man erwärmt 48 g Homophthalsäure-imid mit 50 cm³ Wasser, 35 g Kaliumhydroxyd und 200 cm³ Alkohol, übergießt die lauwarme Lösung allmählich mit 87 g Methyljodid, läßt 1 Stunde stehen und kocht dann $\frac{3}{4}$ Stunden auf dem Wasserbad (GABRIEL, B. 19, 2363; 20, 1199). Bei raschem Erhitzen des Silbersalzes der 1.3-Dioxo-4.4-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin-carbonsäure-(7) (Syst. No. 3367) im Kohlendioxidstrom (TIEMANN, KRÜGER, B. 26, 2687). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 119—120° (G., B. 19, 2364). Kp₇₇₀: 318,5° (G., B. 20, 1199). Leicht löslich in Alkalilösungen (G., B. 19, 2364). — Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht 4-Methyl-isochinolin (LE BLANC, B. 21, 2300). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 210° bis 220° α,α -Dimethyl-homophthalsäure-anhydrid (G., B. 20, 1199). Gibt beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 200—210° die Verbindung $C_{11}H_9NCl_3$ (G., B. 20, 1206).

Verbindung $C_{11}H_9NCl_3$. B. Beim Erhitzen von α,α -Dimethyl-homophthalsäure-imid mit Phosphoroxychlorid auf 200—210° (GABRIEL, B. 20, 1206). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—166°.

Verbindung $C_{11}H_{10}NCl$. B. Beim Kochen von 1 Tl. der Verbindung $C_{11}H_9NCl_3$ mit 10 Tln. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 1 Tl. rotem Phosphor (GABRIEL, B. 20, 1206). — Krusten. F: 78—80°. Löst sich leicht in konz. Salzsäure; wird aus dieser Lösung durch Wasser gefällt.

Verbindung $C_{11}H_{11}N$. B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 6 g der Verbindung $C_{11}H_9NCl_3$ mit 24 cm³ Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und 1,4 g rotem Phosphor auf 200—210° (GABRIEL, B. 20, 1207). — Krystallmasse. F: 63,5—65°. Kp₇₆₀: 274—275°. — $2C_{11}H_{11}N + H_2Cr_2O_7$. Orangerote Nadeln. — $2C_{11}H_{11}N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orange gelbe Nadeln.

α,α -Dimethyl-homophthalsäure-methylimid $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}(CH_3)_2 \cdot \text{CO} \\ \diagdown \\ \text{CO} \text{---} \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$.

B. Beim Erhitzen von Homophthalsäure-imid, N-Methyl-homophthalimid oder α,α -Dimethyl-homophthalsäure-imid mit Methyljodid und Kaliumhydroxyd in Methanol (GABRIEL, B. 19, 2364; 20, 1199). — Nadeln (aus Wasser). F: 102—103°; Kp₇₇₀: 294,5°; sublimiert langsam

bei 100°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalilaugen (G.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 4-Methyl-isochinolin (LE BLANC, *B.* **21**, 2300). — Wird von rauchender Salzsäure bei 180° nicht angegriffen; bei 230° erfolgt Spaltung in Methylamin und α,α -Dimethyl-homophthalsäure-anhydrid (G.).

5. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{13}O_2N$.

1. **2,6-Dioxo-4-p-tolyl-piperidin, β -p-Tolyl-glutarsäure-imid** $C_{12}H_{13}O_2N =$

$$H_2C \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2$$

$$OC \text{---} NH \text{---} CO$$

β -p-Tolyl-glutarsäure-anil $C_{12}H_{11}O_2N =$

$$H_2C \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2$$

$$OC \text{---} N(C_6H_5) \text{---} CO$$
B. Beim Erhitzen von β -p-Tolyl-glutarsäure-monoanilid über den Schmelzpunkt (AVERY, PARMELEE, *Am.* **28**, 51). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 174,5°.

2. **2,6-Dioxo-3-methyl-4-phenyl-piperidin, α -Methyl- β -phenyl-glutarsäure-imid** $C_{11}H_{13}O_2N =$

$$H_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3$$

$$OC \text{---} NH \text{---} CO$$
B. Aus den beiden α -Methyl- β -phenyl- α -cyan-glutarsäuren (Bd. IX, S. 984) durch Behandeln mit konz. Salzsäure (CARTER, LAWRENCE, *Chem. N.* **82**, 253; *P. Ch. S.* No. 227). — Prismen (aus Wasser). *F.*: 144°.

3. **2-Methyl-2-benzoyl-pyrrolidon-(5)** $C_{13}H_{15}O_2N =$

$$H_2C \text{---} CH_2$$

$$OC \cdot NH \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$$
1-Benzyl-2-methyl-2-benzoyl-pyrrolidon-(5) $C_{15}H_{17}O_2N =$

$$H_2C \text{---} CH_2$$

$$OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$$
B. Beim Kochen einer Benzol-Lösung von 1-Benzyl-2-methyl-2-cyan-pyrrolidon-(5) mit einer äther. Lösung von Phenylmagnesiumbromid oder -jodid (KÜHLING, FRANK, *B.* **42**, 3957). — Hellgelbes Öl.

Oxim $C_{15}H_{19}O_2N_2 =$

$$H_2C \text{---} CH_2$$

$$OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3) \cdot C(C_6H_5) \cdot N \cdot OH$$
B. Beim Kochen von 1-Benzyl-2-methyl-2-benzoyl-pyrrolidon-(5) mit Hydroxylamin und überschüssiger Natronlauge in wäßrig-alkoholischer Lösung (KÜHLING, FRANK, *B.* **42**, 3957). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 218—219°. Fast unlöslich in Ligroin, schwer in Wasser, leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol, heißem Benzol und Eisessig.

6. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_{15}O_2N$.

1. **4,5-Dioxo-2-[4-isopropyl-phenyl]-pyrrolidin** $C_{13}H_{15}O_2N =$

$$OC \text{---} CH_2$$

$$OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$$

1-Phenyl-5-oxo-4-phenylimino-2-[4-isopropyl-phenyl]-pyrrolidin $C_{22}H_{21}ON_2 =$

$$C_6H_5 \cdot N : C \text{---} CH_2$$

$$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$$
Zur Konstitution vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, M. **20**, 487; *SIMON, CONDUCHE, A. ch.* [8] **12**, 17; *BORSCHKE, B.* **41**, 3886. — *B.* Aus Cuminal, Brenztraubensäure und Anilin in äther. Lösung in der Kälte (DOEBNER, *A.* **249**, 102). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 216° (D.).

2. **1,3-Dioxo-4,4-diäthyl-1,2,3,4-tetrahydro-isochinolin, α,α -Diäthyl-homophthalsäure-imid** $C_{13}H_{15}O_2N =$ C_6H_4

$$\begin{matrix} C(C_2H_5)_2 \cdot CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad NH \end{matrix}$$
B. Man versetzt die Lösung von 5,3 g Natrium in 100 cm³ Alkohol mit 19 g Homophthalimid und 150 cm³ Wasser, erwärmt, fügt zur Lösung 40 g Äthyljodid und soviel Wasser, daß völlige Lösung erfolgt, und kocht ca. $\frac{1}{2}$ Stunde (PULVERMACHER, *B.* **20**, 2492). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 144°. Löslich in Alkalilaugen.

α,α -Diäthyl-homophthalsäure-äthylimid $C_{13}H_{15}O_2N = C_6H_4$

$$\begin{matrix} C(C_2H_5)_2 \cdot CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \quad N \cdot C_2H_5 \end{matrix}$$
B. Beim Erhitzen einer Lösung von N-Äthyl-homophthalimid oder α,α -Diäthyl-homophthalsäure-imid in alkoh. Kalilauge mit Äthyljodid (P., *B.* **20**, 2493). — Krystallinisch. *F.*: 50°. *Kp*₇₆₁: 308—309°. Zerfließlich in allen Lösungsmitteln.

3. **1.8-Dioxo-dekahydroacridin** $C_{12}H_{10}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Methylen-bis-dihydroresorcin (Bd. VII, S. 887) (VORLÄNDER, KALKOW, B. 30, 1803; A. 309, 361) oder 1.8-Dioxo-xanthenoktahydrid (Bd. XVII, S. 498) (V., K., A. 309, 361) beim Aufbewahren mit alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen auf 100°. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung; schwer löslich in Alkohol, Benzol und Äther (in diesem mit blauer Fluoreszenz), in siedendem Wasser (blaugrüne Fluoreszenz), leicht in heißem Eisessig; gibt keine Fällung mit Pikrinsäure, Chromsäure oder Platinchlorid (V., K., A. 309, 361). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Acridin (V., K., A. 309, 362). Bei der trocknen Destillation sowie bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht 1.8-Dioxo-oktahydroacridin (S. 522) (V., K., A. 309, 363).

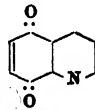
10-Oxy-1.8-dioximino-dekahydroacridin $C_{13}H_{17}O_2N_2 = HO \cdot NC_{12}H_{16}(:N \cdot OH)_2$. B. Beim Kochen von 1.8-Dioxo-xanthenoktahydrid mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoh. Lösung und Zersetzen des Hydrochlorids mit Soda (V., K., A. 309, 360). — Mikroakopische Krystalle. F: ca. 300°. Kaum löslich in Wasser, Alkohol und Benzol, löslich in Eisessig.

7. **1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-dekahydroacridin** $C_{17}H_{22}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1.8-Dioxo-3.3.6.6-tetramethyl-oktahydroxanthen (Bd. XVII, S. 509) mit konz. Ammoniak (VORLÄNDER, KALKOW, A. 309, 372). — Gelb.

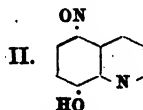
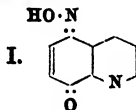
6. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_9H_7O_2N$.

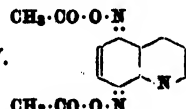
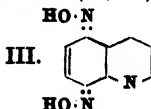
1. **5.8-Dioxo-5.8-dihydro-chinolin, Chinolinchinon-(5.8)** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 5-Amino-8-oxy-chinolin mit verd. Schwefelsäure und Kaliumdichromat in der Kälte (O. FISCHER, RENOUR, B. 17, 1644). Durch Oxydation von 5.8-Dioxy-chinolin mit Ferrichlorid in Alkohol (F., R.). — Grünschimmernde Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 110–120°. Sehr unbeständig gegen Alkalien. — Liefert bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd in alkoh. Lösung 5.8-Dioxy-chinolin. Beim Kochen der alkoh. Lösung mit überschüssigem Anilin entsteht 6(oder 7)-Anilino-chinolinchinon-(5.8) (Syst. No. 3427). — Hydrochlorid. Hellgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Wird durch Wasser zersetzt.



Chinolinchinon-(5.8)-oxim-(5) bzw. **5-Nitroso-8-oxy-chinolin** $C_9H_7O_2N_2$, Formel I bzw. II. B. Durch Einw. von Natriumnitrit auf 8-Oxy-chinolin in salzsaurer oder essigsaurer Lösung (LIPPMANN, FLEISSNER, M. 10, 794; v. KOSTANECKI, B. 24, 152). — Nadeln (aus Alkohol). Schwärzt sich unterhalb 220°, zersetzt sich bei ca. 245° völlig (v. K.). Sehr schwer löslich in Benzol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser (L., F.). — Liefert bei der Oxydation mit kalter Salpetersäure (D: 1,38) (v. K.) oder mit Kaliumferriocyanid in Kalilauge (Vis, J. pr. [2] 45, 539) 5-Nitro-8-oxy-chinolin; bei der Einw. von siedender Salpetersäure erhält man 5.7-Dinitro-8-oxy-chinolin (v. K.; vgl. a. V.). Bei der Einw. von Zinnchlorür auf das in Salzsäure suspendierte Hydrochlorid in der Kälte bildet sich 5-Amino-8-oxy-chinolin; die Einw. von Zinn auf die salzsaure Lösung von Chinolinchinon-(5.8)-oxim-(5) führt zu x.x-Dichlor-5-amino-8-oxy-chinolin (L., F.). — Hydrochlorid. Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in sehr verd. Salzsäure (L., F.). — $2C_9H_7O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Blättchen. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (L., F.).

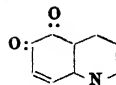


Chinolinchinon-(5.8)-dioxim $C_9H_7O_2N_2$, Formel III. B. Man kocht Chinolinchinon-(5.8)-oxim-(5) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol (v. KOSTANECKI, REICHER, B. 24, 157). — Mikroakopische Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in Natronlauge und Soda-Lösung mit hellgelber Farbe. — Färbt mit Eisenbeize getränkte Stoffe grün bis schwarz.

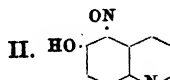
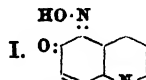


Chinolinchinon-(5.8)-bis-oximaacetat $C_{13}H_{11}O_2N_2$, Formel IV. B. Beim Kochen von Chinolinchinon-(5.8)-dioxim mit Acetanhydrid und Natriumacetat (v. KOSTANECKI, REICHER, B. 24, 157). — Nadeln (aus Eisigsäure). Zersetzt sich bei 160°. — Spaltet sehr leicht Eisigsäure ab.

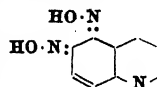
2. 5,6-Dioxo-5,6-dihydro-chinolin, Chinolinchinon - (5.6)
 $C_8H_5O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Eisenchlorid auf 5-Amino-6-oxy-chinolin in saurer Lösung (MATHEUS, *B.* 21, 1887; FÜHRER, *Ar. Pth.* 55, 34). Nach Verabreichung von Chinolin an Menschen, Hunde und Kaninchen findet sich eine Substanz im Harn, die beim Zerlegen mit konz. Salzsäure an der Luft in Chinolinchinon-(5.6) übergeht (F., *Ar. Pth.* 55, 30, 37). — Prismen; ist bei 350° noch nicht geschmolzen; sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln; löslich in Eisessig und Mineralsäuren (F., *Ar. Pth.* 55, 34). Ist stärker basisch als Chinolinchinon-(5.8) und bildet gegen Wasser beständige Salze (F., *Ar. Pth.* 55, 35). — Die Lösung des Hydrochlorids färbt sich mit Ammoniak beständig, mit anderen Alkalien vorübergehend blaugrün; aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich beim Schütteln an der Luft ein blauer Farbstoff aus (F., *Ar. Pth.* 55, 35; *Ar.* 244, 620). Mit Anilin in Eisessig entsteht ein in grünen Nadeln krystallisierendes Anilid (F., *Ar. Pth.* 55, 36). Die neutrale Lösung des Hydrochlorids gibt mit Eisenchlorid eine in der Wärme verschwindende, beim Erkalten wieder auftretende Grünfärbung (F., *Ar. Pth.* 55, 35). — $C_8H_5O_2N + HCl$. Gelbrote Nadeln (M.).



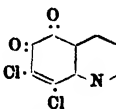
Chinolinchinon-(5.6)-oxim-(5) bzw. 5-Nitroso-6-oxy-chinolin $C_8H_5O_2N_2$, Formel I bzw. II. *B.* Man versetzt 1 Mol 6-Oxy-chinolin in verd. Salzsäure allmählich unter Kühlung mit 1 Mol Natriumnitrit (MATHEUS, *B.* 21, 1886). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Verkohlt oberhalb 180°, ohne zu schmelzen (v. KOSTANECKI, *B.* 24, 150). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther; löst sich in verd. Salzsäure oder Schwefelsäure mit blaßgelber, in Alkalien und in Soda mit grüner Farbe (M.). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure 5-Nitro-6-oxy-chinolin (M.). Bei der Einw. von Zinnchlorür und konz. Salzsäure entsteht 5-Amino-6-oxy-chinolin (M.). — Färberische Eigenschaften: v. K. — Natriumsalz. Grüne Nadeln (M.).



Chinolinchinon-(5.6)-dioxim $C_8H_5O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht Chinolinchinon-(5.6)-oxim-(5) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol (v. KOSTANECKI, REICHER, *B.* 24, 158). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 190°. — Liefert beim Kochen mit Kalilauge oder Acetanhydrid Chinolinchinon-(5.6)-dioxim-anhydrid (Syst. No. 4671). — Färberische Eigenschaften: v. K.



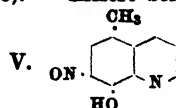
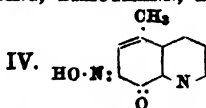
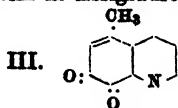
7.8-Dichlor-chinolinchinon - (5.6) $C_8H_3O_2NCl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 5-Amino-6-oxy-chinolin in Eisessig (ZINCKE, WIEDERHOLD, *A.* 290, 366). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 180°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig sowie in Methanol und Chloroform, schwerer in Äther und den übrigen Lösungsmitteln; löslich in Natronlauge mit grüner Farbe. — Liefert bei der Einw. von Natriumperoxyd in verd. Natronlauge unter Eiskühlung 1.2-Dichlor-3-oxo-7-aza-inden („Dichlorpyrindon“, S. 301). Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür in absol. Alkohol 7.8-Dichlor-5.6-dioxy-chinolin. Bei der Einw. von Soda-Lösung entsteht in geringer Menge 7-Chlor-6-oxy-chinolinchinon-(5.8). Mit 1 Mol Anilin in heißem Eisessig erhält man 7-Chlor-6-oxy-chinolinchinon-(5.8)-anil-(8) (S. 610). Auf Zusatz von o-Phenylendiamin in Eisessig zur Lösung in Methanol entsteht 3.4-Dichlor-[pyridino-3'2':1.2-phenazin] (Syst. No. 3815) (Z., W., *A.* 290, 379). — $C_8H_3O_2NCl_2 + HCl + H_2O$. Hellgelbes Krystallpulver. F: 199—200° (Zers.). Etwas löslich in Wasser.



2. Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_7O_2N$.

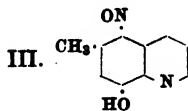
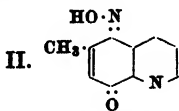
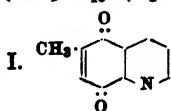
1. 7.8-Dioxo-5-methyl-7.8-dihydro-chinolin, 5-Methyl-chinolinchinon-(7.8) $C_{10}H_7O_2N$, Formel III.

5-Methyl-chinolinchinon-(7.8)-oxim-(7) bzw. 7-Nitroso-8-oxy-5-methyl-chinolin $C_{10}H_7O_2N_2$, Formel IV bzw. V. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 8-Oxy-5-methyl-chinolin in Eisessig (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* 23, 3666). — Liefert bei der Oxy-



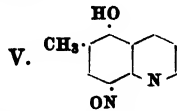
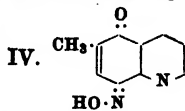
dation mit Kaliumferriocyanid in alkal. Lösung 7-Nitro-8-oxy-5-methyl-chinolin (N., TR.). Wird durch Zinn und Salzsäure oder besser durch Schwefelammonium zu 7-Amino-8-oxy-5-methyl-chinolin reduziert (GANELIN, v. KOSTANECKI, *B.* 24, 3979). — Färbt gebeizte Baumwolle (N., TR.).

2. **5,8-Dioxo-6-methyl-5,8-dihydro-chinolin, 6-Methyl-chinolin-chinon-(5,8)** $C_{10}H_8O_2N$, Formel I.



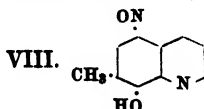
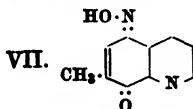
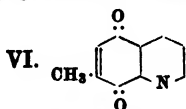
6-Methyl-chinolinchinon-(5,8)-oxim-(5) bzw. **5-Nitroso-8-oxy-6-methyl-chinolin** $C_{10}H_8O_2N$, Formel II bzw. III. B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 8-Oxy-6-methyl-chinolin in Essigsäure (NOELTING, TRAUTMANN, B. 23, 3671). — Braune Blättchen. Zersetzt sich bei 200°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

6-Methyl-chinolinchinon-(5,8)-oxim-(8) bzw. **8-Nitroso-5-oxy-6-methyl-chinolin** $C_{10}H_8O_2N$, Formel IV bzw. V. B. Das Hydrochlorid bildet sich bei der Einw. von Natriumnitrit auf 5-Oxy-6-methyl-chinolin in Salzsäure (NOELTING, TRAUTMANN, B. 23, 3659). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser) oder Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 200°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Benzol, Chloroform und siedendem Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in siedender verdünnter Natronlauge 8-Nitro-5-oxy-6-methyl-chinolin. — Färbt mit Eisenbeize behandelte Stoffe grün. — Natriumsalz. Gelbe Blättchen. Unlöslich in Natronlauge. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln (aus Salzsäure). Schwer löslich in Salzsäure.



3. **5,8-Dioxo-7-methyl-5,8-dihydro-chinolin, 7-Methyl-chinolin-chinon-(5,8)** $C_{10}H_8O_2N$, Formel VI.

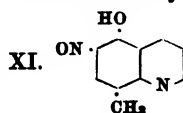
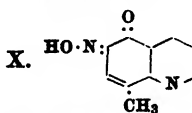
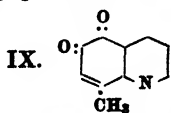
7-Methyl-chinolinchinon-(5,8)-oxim-(5) bzw. **5-Nitroso-8-oxy-7-methyl-chinolin** $C_{10}H_8O_2N$, Formel VII bzw. VIII. B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 8-Oxy-7-methyl-



chinolin in Essigsäure (NOELTING, TRAUTMANN, B. 23, 3665). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 200°. Ziemlich schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Bildet mit Säuren und Alkalien lösliche Salze. — Liefert bei der Einw. von Kaliumferricyanid in siedender Natronlauge 5-Nitro-8-oxy-7-methyl-chinolin.

4. **5,6-Dioxo-8-methyl-5,6-dihydro-chinolin, 8-Methyl-chinolin-chinon-(5,6)** $C_{10}H_8O_2N$, Formel IX.

8-Methyl-chinolinchinon-(5,6)-oxim-(6) bzw. **6-Nitroso-5-oxy-8-methyl-chinolin** $C_{10}H_8O_2N$, Formel X bzw. XI. B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 5-Oxy-8-methyl-



chinolin in Essigsäure (NOELTING, TRAUTMANN, B. 23, 3676). — Gelbbraune Blätter (aus Alkohol oder Essigsäure). Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, etwas löslich in Wasser mit gelber Farbe. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung 6-Nitro-5-oxy-8-methyl-chinolin. Gibt mit Schwermetallen unlösliche Lacke und färbt mit Eisen gebeizte Baumwolle grün.

3. **Dioxo-Verbindungen** $C_{11}H_9O_2N$.

1. **2,6-Dioxo-4-phenyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin, β -Phenyl-glutaconsäure-imid** $C_{11}H_9O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot C(C_6H_5) : CH \\ | \\ OC - NH - CO \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-4-phenyl-pyridin, S. 183.

β -Phenyl-glutaconsäure-anil $C_{11}H_9O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot C(C_6H_5) : CH \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{matrix}$ B. Beim Erhitzen von β -Phenyl-glutaconsäure oder ihrem Anhydrid mit 1 Mol Anilin auf 130° (FRIST, POMME,

A. 370, 78). — Nadeln (aus Essigester). F: 232°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin; löslich in Soda-Lösung.

β -Phenyl-glutaconsäure-p-tolylimid $C_{18}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} H_2C-C(C_6H_5)-CH \\ | \quad | \\ OC-N(C_6H_4-CH_3)-CO \end{array}$. B. Aus β -Phenyl-glutaconsäure und p-Toluidin bei 130—150° (FEIST, POMME, A. 370, 79). — Nadeln (aus Essigester). F: 248,5—249°.

2. **2,3¹-Dioxo-3-äthyl-1,2-dihydro-chinolin, 3-Acetyl-chinolon-(2) (3-Acetyl-carbostyryl)** $C_{11}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} CH:C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-3-acetyl-chinolin, S. 589.

3. **4,3¹-Dioxo-2,3-dimethyl-1,4-dihydro-chinolin, 3-Formyl-chinaldon. Chinaldon-aldehyd-(3)** $C_{11}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} CO \cdot C \cdot CHO \\ | \\ NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 4-Oxy-3-formyl-chinaldin, 4-Oxy-chinaldin-aldehyd-(3), S. 589.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{11}O_2N$.

1. **2,6-Dioxo-4-benzal-piperidin, β -Benzal-glutarsäure-imid** $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C : (CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ OC-NH-CO \end{array}$.

β -Benzal-glutarsäure-anil $C_{18}H_{15}O_2N = \begin{array}{c} H_2C \cdot C : (CH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ OC-N(C_6H_5)-CO \end{array}$. B. Aus [β -Benzal-glutarsäure]-anhydrid (Bd. XVII, S. 512) beim Erhitzen mit Anilin (H. A. MÜLLER, B. 39, 3591). — Blättchen (aus Alkohol). F: 90°.

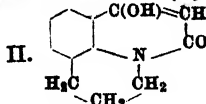
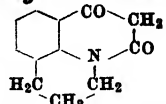
2. **4,5-Dioxo-2-styryl-pyrrolidin** $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} OC-CH_2 \\ | \\ OC-NH \cdot CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \end{array}$.
1-Phenyl-5-oxo-4-phenylimino-2-styryl-pyrrolidin $C_{24}H_{20}ON_2 = C_6H_5N : C \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. GARZAROLLI-THURNLACKH, M. 20, 487; SIMON, CONDUCHÉ, A. ch. [8] 12, 17; BORSCHÉ, B. 41, 3886. — B. Neben 2-Styryl-chinolin-carbonsäure-(4) bei der Einw. von Anilin auf Zimtaldehyd und Brenztraubensäure in Äther bei Zimmertemperatur (DOEBNER, PETERS, B. 22, 3007). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 194°; sehr schwer löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in verd. Natronlauge (D., P.).

3. **2-Methyl-4-benzoyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) bzw. 2-Methyl-4-[α -oxy-benzal]- Δ^2 -pyrrolon-(5)** $C_{11}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CO \cdot HC-CH \\ | \quad | \\ OC-NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot C(OH) : C-CH \\ | \\ OC-NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. B. Neben 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 388) beim Kochen von α -Oxo- δ -imino- α -phenyl-pentan- β -carbonsäure-äthylester (Bd. X, S. 820) mit 2%iger Natronlauge (BORSCHÉ, FELS, B. 39, 3885). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 129—130°. Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol eine dunkelgrüne Färbung.

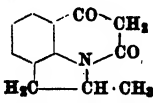
4. **5,4¹-Dioxo-4-äthyl-2-phenyl- Δ^2 -pyrrolin, 2-Phenyl-4-acetyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) bzw. 4¹-Oxy-5-oxo-2-phenyl-4-äthyliden- Δ^2 -pyrrolin, 2-Phenyl-4-[α -oxy-äthyliden]- Δ^2 -pyrrolon-(5)** $C_{12}H_{11}O_2N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot HC-CH \\ | \\ OC-NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} CH_3 \cdot C(OH) : C-CH \\ | \\ OC-NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Neben 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 388) beim Kochen von δ -Oxo- α -imino- α -phenyl-pentan- γ -carbonsäure-äthylester (Bd. X, S. 821) mit 2%iger Natronlauge (BORSCHÉ, FELS, B. 39, 3881). — Grünlichgelbe Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 156° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigester, löslich in Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung. Wird beim Kochen mit 2%iger Natronlauge nicht verändert. Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin erhält man 2-Phenyl-4-[α -benzoyloxy-äthyliden]- Δ^2 -pyrrolon-(5) (S. 589). — Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid erst blau, dann grün.

4- $[\alpha$ -Phenylimino- β thyl]-1,2-diphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) bzw. 1,2-Diphenyl-4- $[\alpha$ -anilino- β thyliden]- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{24}H_{22}ON_2 =$
 $CH_3 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot HC \text{---} CH \text{---} CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5)_2 \cdot C \text{---} CH$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$ bzw. $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5$. B. Aus
 γ -Phenyl- α -acetyl- Δ^2 - γ -crotonlacton („Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure“, Bd. XVII, S. 513) durch Kochen mit Anilin (BORSCHKE, FELS, B. 39, 1818). — Grünlichgelbe Nadeln und Prismen (aus Methanol). F: 111°.

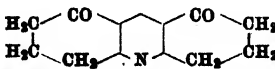
5. 2,4-Dioxo-1,8-trimethylen-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin, 1,8-Malonyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin, α, γ -Dioxo-julolidin bzw. 4-Oxy-2-oxo-1,8-trimethylen-1,2-dihydro-chinolin, 4-Oxy-1,8-trimethylen-chinolon-(2), 4-Oxy-1,8-trimethylen-carbostyryl, γ -Oxy- α -oxo-julolin $C_{13}H_{11}O_3N$, Formel I bzw. II. B. Man erhitzt äquimolare Mengen I. Malonsäurediäthylester und Tetrahydrochinolin 7 Stunden lang unter Rückfluß, destilliert den entstandenen Alkohol ab und erhitzt vorsichtig weiter (KAYSER, REISSERT, B. 25, 1194). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°; unlöslich in Wasser, Chloroform und Ligroin, sehr schwer löslich in Äther und Benzol, schwer in heißem Alkohol, löslich in heißem Eisessig; unlöslich in verd., löslich in konz. Mineralsäuren, löslich in Alkalilaugen und in Carbonaten (K., R.). — Liefert bei energischer Reduktion geringe Mengen Julolidin (Bd. XX, S. 332) (PINKUS, B. 25, 2801). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid auf 120° entsteht γ -Chlor- α -oxo-julolin (S. 326) (K., R.). Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf die Lösung in Eisessig erhält man α, γ -Dioxo- β -oximino-julolidin (S. 568) (K., R.). Das Natriumsalz gibt in wäßr. Lösung beim Schütteln mit Benzoylchlorid 4-Benzoyloxy-1,8-trimethylen-chinolon-(2) (S. 590) (K., R.). Beim Kochen mit Phenylhydrazin und 50%iger Essigsäure erhält man eine in Alkalien lösliche Verbindung $C_{13}H_{11}O_3N$ (gelbe Würfel; F: 260°) und eine in Nadeln vom Schmelzpunkt 125° kristallisierende Substanz (K., R.). — Physiologische Wirkung: FLEHNE, B. 25, 1195. — $C_{13}H_{11}O_3N + HCl$. Nadeln (K., R.). — $Cu(C_{13}H_{11}O_3N)_2$. Dunkelgrünes Pulver (K., R.). — $Ba(C_{13}H_{11}O_3N)_2$. Farbloser Niederschlag (K., R.).



6. 2,4-Dioxo-1(8)- α -propylen-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin, 2-Methyl-1,7-malonyl-indolin, α, γ -Dioxo- α -methyl-lulolidin $C_{13}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Bei 4-stdg. Erhitzen von inakt. 2-Methyl-indolin-malonylsäure-(1)-äthylester (Bd. XX, S. 280) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150–160° (BAMBERGER, STERNITZKI, B. 26, 1300). — Blättchen (aus Eisessig). F: 298°. Kaum löslich in den üblichen Lösungsmitteln; löslich in Eisessig, konz. Mineralsäuren, Alkalilaugen und Alkalicarbonaten. — Liefert mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung ein Nitrosoderivat vom Schmelzpunkt 151–152°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus konz. Salzsäure). Gibt an der Luft Chlorwasserstoff ab und geht in die freie Base über. — $Cu(C_{13}H_{11}O_3N)_2$. Amorphes, grünes Pulver.

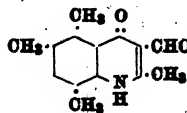


5. 1,8-Dioxo-oktahydroacridin $C_{13}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 1,8-Dioxo-dekahydroacridin (S. 518) bei der trocknen Destillation oder bei der Einw. von Natriumnitrit in verd. Salzsäure unter Eiskühlung (VORLÄNDER, A. 309, 353; V., KALKOW, A. 309, 363). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol + Petroläther). F: 144°. Löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton, Alkohol und Wasser; sehr leicht löslich in verd. Salzsäure. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung. Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht Acridin. — $C_{13}H_{13}O_2N + HCl$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.



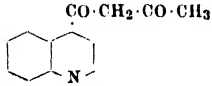
8-Oxo-1-oximino-oktahydroacridin $C_{13}H_{13}O_3N = NC_{13}H_{13}(:O)(:N \cdot OH)$. B. Beim Erwärmen von 1,8-Dioxo-oktahydroacridin mit Hydroxylamin in verd. Alkohol (V., K.). — Schmilzt gegen 250° (280°) (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Wasser, leichter in siedendem Eisessig. Löslich in Natronlauge und in Salzsäure.

6. 4,3'-Dioxo-2,3,5,6,8-pentamethyl-1,4-dihydro-chinolin, 2,5,6,8-Tetramethyl-3-formyl-chinolon-(4), 2,5,6,8-Tetramethyl-chinolon-(4)-aldehyd-(3) $C_{14}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxy-2,5,6,8-tetramethyl-chinolin-aldehyd-(3), S. 590.



7. Dioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-15} O_2 N$.

1. **3-Benzoyl-pyridon-(2)** $C_{15}H_9O_2N = \begin{array}{c} HC \cdot CH : C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ HC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-3-benzoyl-pyridin, S. 590.

2. **4^{1,4}-Dioxo-4-butyl-chinolin, 4-Acetoacetyl-chinolin** $C_{15}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.  $CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Man behandelt Cinchoninsäure-äthylester (Syst. No. 3257) mit Aceton in Benzol bei Gegenwart von Natriumäthylat erst unter Kühlung, dann bei 50–60° (WEIDEL, *M.* 17, 402). — Nadeln (aus Petroläther). *F.*: 64–65° (unkorr.). *Kp.*₁₇: 205–207°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Ligroin; leicht löslich in verd. Säuren und Alkaliläugen. — Zerfällt bei langem Kochen mit konz. Kalilauge in Aceton und Cinchoninsäure. Liefert beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung das Monoimid (s. u.). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht 1-Phenyl-5(oder 3)-methyl-3(oder 5)-[chinolyl-(4)]-pyrazol (Syst. No. 3812). Das Natriumsalz liefert beim Erhitzen mit o-Amino-benzaldehyd in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad 3-[Chinolyl-(2)]-2-[chinolyl-(4)]-chinolin (Syst. No. 3823) und Chinaldin. — $NaC_{15}H_{10}O_2N$. Gelbliche, alkoholhaltige Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{15}H_{11}O_2N + HCl$ (im Vakuum). Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). *F.*: 180–181° (unkorr.). Wird durch Wasser teilweise hydrolysiert. — $2C_{15}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Salzsäure). *F.*: 192–193° (Zers.). — Oxalat $C_{15}H_{11}O_2N + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 166–167°. Leicht löslich in Alkohol.

Monoimid $C_{15}H_{11}ON_2 = NC_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_3$ oder $NC_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, bezw. desmotrope Aminoformen. *B.* Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die Lösung von 4-Acetoacetyl-chinolin in Alkohol (WEIDEL, *M.* 17, 411). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 184° (unkorr.).

Monoanil $C_{15}H_9ON_2 = NC_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ oder $NC_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, bezw. desmotrope Aminoformen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Stehenlassen der alkoh. Lösung von 1 Mol 4-Acetoacetyl-chinolin und 1 Mol entwässertem, salzsauerm Anilin (WEIDEL, *M.* 17, 412). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol). *F.*: 129,5° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol. — Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in Anilin und 4-Acetoacetyl-chinolin. — $C_{15}H_9ON_2 + 2HCl$ (im Vakuum). Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol + absol. Äther). Wird durch Wasser teilweise zersetzt.

Monoxim $C_{15}H_{11}O_2N_2 = NC_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ oder $NC_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 4-Acetoacetyl-chinolin und Hydroxylamin (WEIDEL, *M.* 17, 409). — Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (HEBERDEY, *M.* 17, 410; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 761). *F.*: 170–171° (unkorr.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{15}H_{13}O_2N = (HO)(CH_2)NC_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. — Jodid $C_{15}H_{13}O_2N \cdot I$. *B.* Bei kurzem Erhitzen von 4-Acetoacetyl-chinolin mit Methyljodid auf 100° (WEIDEL, *M.* 17, 406). — Rotgelbe, rhombische(?) (HEBERDEY, *M.* 17, 406) Nadeln (aus verdunstendem Wasser) mit $1H_2O$, das im Vakuum entweicht. *F.*: 180–191° (unkorr.) (Zers.).

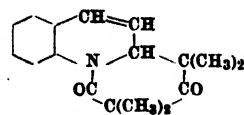
3. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{19}O_2N$.

1. **3^{1,5}-Dioxo-2,6-dimethyl-3,5-diäthyl-4-phenyl-1,4-dihydro-pyridin, 2,6-Dimethyl-4-phenyl-3,5-diacetyl-1,4-dihydro-pyridin** $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CO \cdot CH_3$.

$CH_3 \cdot C \text{---} NH \text{---} C \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Acetylacetonimid mit ms-Benzal-acetylaceton (KNOVENAGEL, RUSCHHAUPT, *B.* 31, 1026). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 180°. *Kp.*₂₅: 225–235°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Benzol und Äther. — Wird durch verd. Salpetersäure oder salpetrige Säure in 2,6-Dimethyl-4-phenyl-3,5-diacetyl-pyridin (S. 530) übergeführt. Beständig gegen siedende 10%ige Natronlauge; bildet mit 50%iger siedender Natronlauge geringe Mengen von 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(6)-on-(5) (Bd. VII, S. 392).

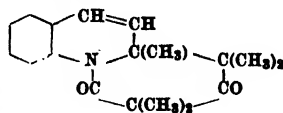
2. 2.4-Dioxo-1.1.3.3-tetramethyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-12-aza-phenanthren¹⁾. „Dimethylketen-Chinolin“ $C_{17}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (STAUDINGER, KLEVER, B. 40, 1150). — Zur Konstitution vgl. St., KL., KOBER, A. 374

[1910], 5. — B. Aus Dimethylketen und Chinolin in wasserfreiem Äther in einer Wasserstoffatmosphäre (St., KL., B. 40, 1150). — Krystalle (aus Petroläther). F: 81–82° (St., KL.). — Geht beim Kochen mit verd. Mineralsäuren oder beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in α -[1-Isobutryl-1.2-dihydro-chinoly-(2)]-isobuttersäure (Syst. No. 3254) über (St., KL.).



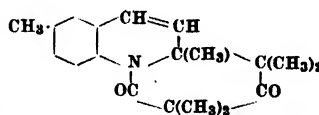
4. 2.4-Dioxo-1.1.3.3.11-pentamethyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-12-aza-phenanthren¹⁾. „Dimethylketen-Chinaldin“ $C_{18}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374 [1910], 5. — B. Aus Dimethylketen und Chinaldin in wasserfreiem Äther in einer Wasserstoffatmosphäre (St., KL., B. 40, 1151). — Krystalle (aus Ligroin). F: 119,5–120,5° (St., KL.). — Wird beim Kochen mit verd. Mineralsäuren in Isobuttersäure und Chinaldin gespalten (St., KL.). Gibt bei vorsichtigem Erhitzen mit verd. Essigsäure α -[1-Isobutryl-2-methyl-1.2-dihydro-chinoly-(2)]-isobuttersäure (Syst. No. 3254) (St., KL.).



5. 2.4-Dioxo-1.1.3.3.7.11-hexamethyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-12-aza-phenanthren¹⁾. „Dimethylketen-p-Toluchinaldin“ $C_{19}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374 [1910], 5. — B. Aus

Dimethylketen und p-Toluchinaldin in wasserfreiem Äther in einer Wasserstoffatmosphäre (St., KL., B. 40, 1151). — Krystalle (aus Ligroin). F: 129–130° (St., KL.). — Wird beim Kochen mit verd. Mineralsäuren in Isobuttersäure und p-Toluchinaldin gespalten (St., KL.).



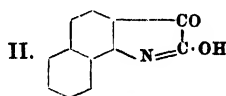
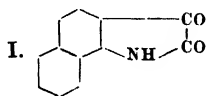
8. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_7O_2N$.

1. 2.3-Dioxo-6.7-benzo-indolin bzw.

2-Oxy-3-oxo-6.7-benzo-indolenin

$C_{12}H_7O_2N$, Formel I bzw. II, **6.7-Benzo-isatin** („ α -Naphthisatin“). B. Beim Erhitzen von 6.7-Benzo-isatin-[α -naphthylimid]-(2) mit Mineralsäuren (C. DREYFUS, H. DREYFUS, D.R.P. 152019; C. 1904 II, 72; *Frdl.* 7, 276). In analoger Weise aus 6.7-Benzo-isatin-anil-(2) (C. D., H. D., D.R.P. 153418; C. 1904 II, 679; *Frdl.* 7, 278). Bei der Einw. von Zinn und Salzsäure auf 6.7-Benzo-isatin-oxim-(3) in Alkohol und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorid (HINSBERG, B. 21, 117). — Rote Nadeln. F: 255° (H.). Die Lösung in alkoh. Kalilauge ist in der Kälte intensiv violett und wird beim Erwärmen gelb (H.). Verbindet sich mit Natriumdisulfid (H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte grün, in der Wärme gelbbrot (H.). Gibt mit thiophenhaltigem Benzol in konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung (MARTINET, C. r. 106 [1918], 852; A. ch. [9] 11 [1919], 90, 95; vgl. H.).



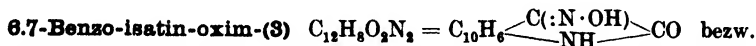
6.7-Benzo-isatin-anil-(2) $C_{15}H_{11}ON_2 = C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_5H_5$ bzw. desmotrope Form.

B. Beim Eintragen von Oxalsäure-nitril-[N-phenyl-N'- α -naphthyl-amidin] (Bd. XII, S. 1234) in erwärmte konzentrierte Schwefelsäure (C. DREYFUS, H. DREYFUS, D.R.P. 153418; C. 1904 II, 679; *Frdl.* 7, 278). — Liefert beim Behandeln mit Schwefelammonium oder Kaliumhydrosulfid und Schwefel Bis-[6.7-benzo-indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3606). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren entsteht 6.7-Benzo-isatin.

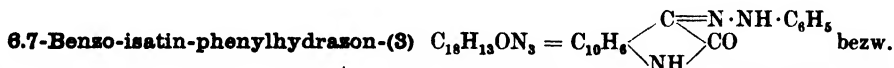
6.7-Benzo-isatin-[α -naphthylimid]-(2) $C_{22}H_{14}ON_2 = C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C:N \cdot C_{10}H_7$ bzw. desmotrope Form. B. Beim Eintragen von Oxalsäure-nitril-[N.N'-di- α -naphthyl-amidin]

¹⁾ Über den Gebrauch des Präfixes „Aza“ vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX–XV.

(Bd. XII, S. 1235) in erwärmte konzentrierte Schwefelsäure (C. DREYFUS, H. DREYFUS, D. R. P. 152019; C. 1904 II, 71; *Frdl.* 7, 276). — Liefert beim Erhitzen mit Mineralsäuren 6.7-Benzo-isatin.



$C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup C(N \cdot OH) \\ \diagdown N \end{matrix} C \cdot OH$. B. Beim Erwärmen von 6.7-Benzo-oxindol mit Natriumnitrit in Alkohol und Eisessig (HINSBERG, B. 21, 117). — Gelbrote Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 230°. Leicht löslich in Alkalilauge. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn in alkoh. Salzsäure und nachfolgenden Oxydation mit Eisenchlorid 6.7-Benzo-isatin.

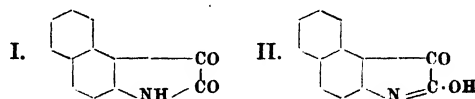


desmotrope Formen. Gelbrote Blättchen. F: 268—270° (H., B. 21, 118), 286° (MARTINET, C. r. 166 [1918], 853; A. ch. [9] 11 [1919], 96).

2. 2.3-Dioxo-4.5-benzo-indolin

bzw. 2-Oxy-3-oxo-4.5-benzo-indolenin $C_{12}H_7O_3N$, Formel I bzw. II,

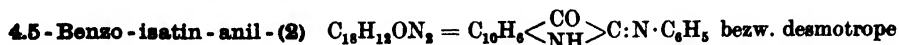
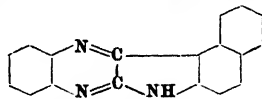
4.5-Benzo-isatin („ β -Naphthisatin“). B. Beim Erhitzen von 4.5-Benzo-



isatin-anil-(2)(C. DREYFUS, H. DREYFUS, D. R. P. 153418; C. 1904 II, 679; *Frdl.* 7, 278) oder von 4.5-Benzo-isatin-[β -naphthylimid]- (2) (C. D., H. D., D. R. P. 152019; C. 1904 II, 72; *Frdl.* 7, 276) mit Mineralsäuren. Aus 4.5-Benzo-isatin-oxim-(3) durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Alkohol und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorid (HINSBERG, B. 21, 115) oder durch Kochen mit Schwefelsäure (Kp: 130°) (HINSBERG, SIMCOFF, B. 31, 253). Neben anderen Produkten bei allmählichem Zusatz von verd. Salpetersäure zu einer siedenden wäßrigen Aufschlammung von Bis-[4.5-benzo-indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3606) (WICHELHAUS, B. 36, 1736). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 252° (H., S.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (H.). Die Lösung in alkoh. Kalilauge ist in der Kälte intensiv violett und wird beim Erhitzen gelb (H.; C. D., H. D., D. R. P. 152019). Verbindet sich mit Natriumdisulfit (H.; W.). — Gibt beim Behandeln mit Chromtrioxyd in

Eisessig β -Naphthisatösäureanhydrid $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup CO \cdot O \\ \diagdown NH \cdot CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4298) (W.). Bei der Reduktion

mit Zinkstaub in heißem Eisessig entsteht 3-Oxy-4.5-benzo-oxindol (H., S.). Liefert bei der Einw. von Phenol in konz. Schwefelsäure eine farblose Verbindung (wahrscheinlich 3.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-4.5-benzo-oxindol) (W.). Mit Thiophenol in Alkohol bildet sich eine additionelle Verbindung [farblose Nadeln; schwer löslich in Petroläther; spaltet sich beim Erhitzen auf 105° oder beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln in die Komponenten] (W.). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid entsteht eine farblose Verbindung (wahrscheinlich 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-4.5-benzo-oxindol), die bei 280° schmilzt und in Benzol und Chloroform leicht, in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Äther und Petroläther fast unlöslich ist (W.). Die Umsetzung mit o-Phenylendiamin bei 250° liefert die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3817) (H., S.). Beim Erwärmen mit Piperidin in alkoh. Lösung bildet sich eine blaßgelbe Verbindung [F: 140° (Aufschäumen); leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther und Petroläther] (W.). — Die gelbrote Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von thiophenhaltigem Benzol braun (H.; vgl. MARTINET, A. ch. [9] 11 [1919], 90, 98). — Herstellung von Halogenderivaten und Überführung in Küpenfarbstoffe: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 193970, 210828, 213505; C. 1908 I, 1015; 1909 II, 245, 1027; *Frdl.* 9, 530, 531, 601.



Form. B. Beim Behandeln von Oxalsäure-nitril-[N-phenyl-N'- β -naphthyl-amidin] (Bd. XII, S. 1288) mit konz. Schwefelsäure in der Wärme (C. DREYFUS, H. DREYFUS, D. R. P. 153418; C. 1904 II, 679; *Frdl.* 7, 278). — Rotbraun. Löslich in Alkohol und Benzol. — Gibt beim Behandeln mit Schwefelammonium oder Kaliumhydrosulfid und Schwefel Bis-[4.5-benzo-indol-(2)]-indigo (Syst. No. 3606). Beim Erhitzen mit Mineralsäuren entsteht 4.5-Benzo-isatin.

4.5-Benzo-isatin-[β -naphthylimid]-(2) $C_{22}H_{14}ON_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{NH} \diagdown \end{smallmatrix} \text{C:N} \cdot C_{12}H_8$ bzw. desmotrope Form. *B.* Beim Eintragen von Oxalsäure-nitril-[N,N'-di- β -naphthyl-amidin] (Bd. XII, S. 1289) in konz. Schwefelsäure (C. D., H. D., D. R. P. 152019; C. 1904 II, 71; *Frdl.* 7, 276). Schmilzt oberhalb 180°. Löslich in Alkohol und Benzol mit rotbrauner Farbe. Die Lösung in alkoh. Kalilauge ist intensiv grün. — Gibt beim Erhitzen mit Mineralsäuren 4.5-Benzo-isatin.

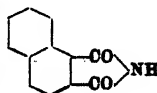
4.5-Benzo-isatin-oxim-(3) $C_{11}H_7O_2N_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \diagup \text{NH} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$ bzw. $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \diagup \text{N} \diagdown \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{OH}$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 4.5-Benzo-oxindol mit Natriumnitrit und Eisessig (HINSBERG, *B.* 21, 115). Aus 4.5-Benzo-indol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3378) und Alkalinitrit in essigsaurer Lösung bei ca. 70° (H., SMOORF, *B.* 31, 252, 904; vgl. H., *B.* 41, 1368 und die Anm. 2 im Ergw., Bd. I, S. 303). Beim Erwärmen von 4.5-Benzo-isatin mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wäbrig-alkoholischer Lösung (WICHELHAUS, *B.* 36, 1738). — Gelbe Krystalle. F: 240° (Zers.) (H.; vgl. H., S.), 242° (W., Priv.-Mitt.¹). Sehr schwer löslich in Benzol und Chloroform (W., *B.* 36, 1738), schwer in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig (H.). Die Lösung in Kalilauge ist gelb (W., *B.* 36, 1738; vgl. H.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol und Oxydation des Reaktionsprodukts mit Eisenchlorid 4.5-Benzo-isatin (H.). Dieses bildet sich auch beim Kochen mit Schwefelsäure (Kp: 130°) (H., S.).

4.5-Benzo-isatin-phenylhydrason-(3) $C_{15}H_{13}ON_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{C}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \diagup \text{NH} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4.5-Benzo-isatin und Phenylhydrazin in Alkohol (WICHELHAUS, *B.* 36, 1737; vgl. HINSBERG, *B.* 21, 116). — Orangefarbene Blättchen. F: ca. 220° (Zers.) (W.), 225° (MARTINET, *A. ch.* [9] 11 [1919], 98). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Petroläther (W.).

4.5-Benzo-isatin-[β -naphthylhydrason]-(3) $C_{22}H_{14}ON_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{C}=\text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_{10}H_8 \\ \diagup \text{NH} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$ bzw. desmotrope Formen. *B.* Analog 4.5-Benzo-isatin-phenylhydrason-(3) (WICHELHAUS, *B.* 36, 1739). — Orangefarbene Krystalle (aus Benzol). F: 270–272°.

1-Acetyl-4.5-benzo-isatin $C_{14}H_9O_2N = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$. *B.* Beim Kochen von 4.5-Benzo-isatin mit Essigsäureanhydrid (W., *B.* 36, 1738). — Gelbe Blätter (aus Benzol). F: 195°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Benzol, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Petroläther. — Wird durch längeres Kochen mit Wasser kaum angegriffen.

3. 1.3-Dioxo-4.5-benzo-isotindolin, [Naphthalin-dicarbon-säure-(1.2)]-imid $C_{12}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schmelzen von Naphthalin-dicarbon-säure-(1.2)-diamid (CLEVE, *B.* 25, 2478, 2479). — Gelbe Nadeln. F: 224°. Schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht in heißem Eisessig.

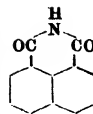


Dioxim $C_{13}H_9O_2N_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \\ \diagup \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \diagdown \end{smallmatrix} \text{NH}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2-Dicyan-naphthalin mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wäbrig-alkoholischer Lösung (C., *B.* 25, 2476). — Gelb, krystallinisch. F: 260°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

Bis-oximacetat $C_{16}H_{13}O_4N_2 = C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \diagup \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \diagdown \end{smallmatrix} \text{NH}$. *B.* Beim Erwärmen des Dioxims des [Naphthalin-dicarbon-säure-(1.2)]-imids mit Essigsäureanhydrid (C., *B.* 25, 2476). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). F: 213°.

¹) Nach dem Literatur-Schlussstein der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] fanden LANGENBECK, JÜTTEMAN, HELLMING, *A.* 499 [1932], 307 den Schmelzpunkt 186° (Zers.), den schon früher WICHELHAUS, *B.* 36, 1738 angegeben hatte. Die Unstimmigkeit in den Angaben des Schmelzpunkts ist unaufgeklärt.

4. [Naphthalin-dicarbonsdure-(1.8)]-imid, Naphthalsdureimid, Naphthalimid $C_{12}H_8O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Naphthalsäureanhydrid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (BEHR, VAN DORP, A. 172, 270; JAUBERT, B. 26, 360; G. 25 I, 248). Beim Erhitzen von Acenaphthenchinon-monoxim (F: 230°) mit Eisessig-Chlorwasserstoff und Essigsäureanhydrid im Rohr auf 130° (FRANCESCONI, PIRAZZOLI, G. 33 I, 44) oder mit Benzolauflöschchlorid in absol. Pyridin (WERNER, PIQUET, B. 37, 4299, 4315). — Farblose Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 300° (J.). Sublimiert und destilliert unzersetzt (B., VAN D.; J.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, Äther, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, schwer in heißem Alkohol, löslich in Eisessig (J.; vgl. a. B., VAN D.). Löslich in konz. Salpetersäure (J.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau (J.; FR., PIR.). Löst sich leicht in warmer verdünnter Kalilauge (B., VAN D.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Natronkalk unter Bildung von Naphthalin (W., PIC.). Liefert bei der Einw. von Alkalihypobromit unter Eiskühlung N-Brom-naphthalimid, in der Wärme bilden sich geringe Mengen Naphthostyryl (S. 328) (FR., RECCHI, R. A. L. [5] 10 II, 91, 93; G. 32 I, 53, 55; vgl. a. ULLMANN, CASSIRER, R. 43 [1910], 440; PISOVSCH, Bl. [4] 9 [1911], 86; FIERZ, SALLMANN, Helv. 5 [1922], 562). Beim Erhitzen von Naphthalimid-Kalium mit Methyljodid im Rohr auf 150° entsteht N-Methyl-naphthalimid; analog verläuft die Reaktion mit Äthyljodid und mit Benzyljodid (J.). Beim Erhitzen mit Chinaldin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180° bildet sich 3-Chinaldyliden-naphthalimidin (Syst. No. 3578) (EIBNER, LÖBERING, B. 39, 2217). — $NaC_{12}H_7O_2N$. Nadeln. Löslich in Alkohol (J.). — $KC_{12}H_7O_2N$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol (J.). — $2AgC_{12}H_7O_2N + NH_3$. Krystallinisch. Leicht zersetzlich (B., VAN D.).



N-Methyl-naphthalimid $C_{13}H_{10}O_2N = C_{12}H_7O_2N \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von Naphthalsäureanhydrid mit 10%iger Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° (JAUBERT, B. 26, 362; G. 25 I, 250). Beim Erhitzen von Naphthalimid-Kalium mit Methyljodid im Rohr auf 150° (J.). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 205°. Unlöslich in Wasser.

N-Äthyl-naphthalimid $C_{14}H_{12}O_2N = C_{12}H_7O_2N \cdot C_2H_5$. B. Analog N-Methyl-naphthalimid (J., B. 26, 362; G. 25 I, 250). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

N-Phenyl-naphthalimid, Naphthalanil $C_{15}H_{11}O_2N = C_{12}H_7O_2N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Naphthalsäureanhydrid mit Anilin auf ca. 180° (J., B. 26, 362; G. 25 I, 250). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

N-o-Tolyl-naphthalimid $C_{15}H_{13}O_2N = C_{12}H_7O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Naphthalsäureanhydrid mit überschüssigem o-Toluidin (BARGELLINI, G. 34 II, 455). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 217–218° (B.), 214° (JAUBERT, B. 26, 362; G. 25 I, 251). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Essigester und Aceton, sehr leicht in Chloroform (B.).

N-m-Tolyl-naphthalimid $C_{15}H_{13}O_2N = C_{12}H_7O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog N-o-Tolyl-naphthalimid (BARGELLINI, G. 34 II, 455, 456). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 175° bis 176°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Essigsäure, Essigester, Alkohol und Chloroform.

N-p-Tolyl-naphthalimid $C_{15}H_{13}O_2N = C_{12}H_7O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Analog N-o-Tolyl-naphthalimid (B., G. 34 II, 455, 457). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 304–305°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Essigester, leicht in Chloroform.

N-Benzyl-naphthalimid $C_{18}H_{15}O_2N = C_{12}H_7O_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus Naphthalsäureanhydrid und Benzylamin oder aus Naphthalimid-Natrium und Benzylchlorid (JAUBERT, B. 26, 362; G. 25 I, 251). — Farblose Krystalle. F: 196°.

N-α-Naphthyl-naphthalimid $C_{22}H_{17}O_2N = C_{12}H_7O_2N \cdot C_{10}H_7$. B. Beim Erhitzen von Naphthalsäureanhydrid mit α-Naphthylamin auf 200–220° (BARGELLINI, G. 34 II, 458). — Gelbliches Krystallpulver (aus Essigsäure). F: 214–215°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Petroläther, löslich in Essigsäure, Essigester, Aceton, Benzol und Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Nitrobenzol.

N-β-Naphthyl-naphthalimid $C_{22}H_{17}O_2N = C_{12}H_7O_2N \cdot C_{10}H_7$. B. Analog N-α-Naphthyl-naphthalimid (B., G. 34 II, 458). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 291–292°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Essigsäure und Alkohol, leicht in Chloroform und Nitrobenzol.

N-Oxy-naphthalimid, N.N-Naphthalyl-hydroxylamin $C_{12}H_7O_2N = C_{12}H_6 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \cdot N \cdot OH$ oder Monoxim des Naphthalsäureanhydrids, 8-Oximino-naphthalid $C_{12}H_7O_2N = C_{12}H_6 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \cdot C(N \cdot OH) \cdot O$, „Naphthaloxim“¹⁾. B. Beim Kochen von

¹⁾ Vgl. die Anmerkung zu N-Oxy-phthalimid auf S. 500.

Naphthalsäureanhydrid mit salzsaurem Hydroxylamin, Natriumcarbonat und Wasser (JAUBERT, *B.* 28, 362; *G.* 25 I, 251). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 284°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — $NaC_{10}H_7O_2N$. Zinnoberrote Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $KC_{10}H_7O_2N$. Zinnoberrote Blättchen. In Wasser schwerer löslich als das Natriumsalz. — $AgC_{10}H_7O_2N$. Rotbraun, kristallinisch.

Methyläther $C_{10}H_7O_2N = C_{10}H_7O_2N \cdot O \cdot CH_3^1$. B. Beim Erhitzen der Alkalisalze des N-Oxy-naphthalimids mit Methyljodid im Rohr auf 150° (J., *B.* 28, 363; *G.* 25 I, 253). — Farblose Nadeln. F: 211°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

Äthyläther $C_{14}H_{11}O_2N = C_{10}H_7O_2N \cdot O \cdot C_2H_5^1$. Farblose Nadeln. F: 160°; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (J., *B.* 28, 363; *G.* 25 I, 253).

N-Chlor-naphthalimid, Naphthal-chlorimid $C_{10}H_7O_2NCl$. B. Beim Leiten von Chlor durch eine Lösung von Naphthalimid in sehr verdünnter Kalilauge bei 6–7° (FRANCESCO, RECOHI, *R. A. L.* [5] 10 II, 92; *G.* 32 I, 54). — Farblose Blättchen (aus Benzol). F: 233–234°. Fast unlöslich in Äther, löslich in Alkohol und Essigester, leicht löslich in Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert nicht. — Liefert bei der Einw. von Ammoniak Naphthalimid zurück.

N-Brom-naphthalimid, Naphthal-bromimid $C_{10}H_7O_2NBr$. B. Bei allmählichem Zusatz von Brom zu einer eiskühlten Lösung von Naphthalimid in sehr verd. Kalilauge (F., R., *R. A. L.* [5] 10 II, 91; *G.* 32 I, 53). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). F: ca. 200° (Zers.). — Bildet bei Einw. von Wasser oder Alkalien Naphthalimid zurück.

N-Anilino-naphthalimid, N-Phenyl-N'-N'-naphthalyl-hydrasin, β,β -Naphthalyl-phenylhydrasin $C_{18}H_{15}O_2N_2 = C_{10}H_7O_2N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Naphthalsäureanhydrid mit Phenylhydrasin auf 170° (JAUBERT, *B.* 28, 363; *G.* 25 I, 253). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 218,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Ligroin, Chloroform und heißem Benzol.

N-Acetylanilino-naphthalimid, N-Phenyl-N-acetyl-N'-N'-naphthalyl-hydrasin, α -Acetyl- β,β -naphthalyl-phenylhydrasin $C_{20}H_{17}O_2N_2 = C_{10}H_7O_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von N-Anilino-naphthalimid mit Acetylchlorid auf 100° (J., *B.* 28, 363; *G.* 25 I, 254). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 230°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Essigsäure.

N-Benzoylanilino-naphthalimid, N-Phenyl-N-benzoyl-N'-N'-naphthalyl-hydrasin, α -Benzoyl- β,β -naphthalyl-phenylhydrasin $C_{22}H_{19}O_2N_2 = C_{10}H_7O_2N \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Analog N-Acetylanilino-naphthalimid (J., *B.* 28, 364; *G.* 25 I, 254). — Farblose Nadeln. F: 235°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

[x.x.x.x - Tetrachlor - naphthalsäure] - imid $C_{10}H_7O_2NCl_4 = C_{10}H_7Cl_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \rangle NH$.

B. Beim Kochen von [x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalsäure]-anhydrid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (FRANCESCO, BARGELLINI, *G.* 32 II, 83). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure) oder Tafeln (durch Sublimation). F: 302–303°. Leicht löslich in Nitrobenzol, schwer in Ligroin, Alkohol, Benzol und konz. Salpetersäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb und fluoresciert nicht.

N-Oxy-[(x.x.x.x-tetrachlor-naphthalsäure)-imid], N.N'-[x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalyl]-hydroxylamin $C_{10}H_7O_2NCl_4 = C_{10}H_7Cl_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \rangle N \cdot OH$ oder Monoxim des [x.x.x.x - Tetrachlor - naphthalsäure] - anhydride $C_{10}H_7O_2NCl_4 =$

$C_{10}H_7Cl_4 \langle \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \rangle C(N \cdot OH) \cdot O^2$. B. Beim Kochen von [x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalsäure]-anhydrid mit salzsaurem Hydroxylamin, Natriumcarbonat und Wasser (F., B., *G.* 32 II, 84). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 263–264°. Löslich in warmem Nitrobenzol, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Essigsäure, fast unlöslich in Äther und Essigester. Bildet ein weinrotes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz.

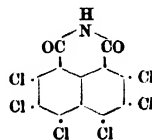
N-Anilino-[(x.x.x.x-tetrachlor-naphthalsäure)-imid], N-Phenyl-N'-N'-[x.x.x.x-tetrachlor-naphthalyl]-hydrasin, β,β -[x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalyl]-phenylhydrasin $C_{18}H_{15}O_2N_2Cl_4 = C_{10}H_7O_2Cl_4N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus [x.x.x.x-Tetrachlor-naphthalsäure]-

¹) Vgl. die Anmerkungen zu N-Oxy-phthalimid und seinem Äthyläther auf S. 500 u. 501.

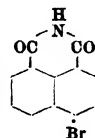
²) Vgl. die Anmerkung zu N-Oxy-phthalimid auf S. 500.

anhydrid und Phenylhydrazin bei gewöhnlicher Temperatur (F., B., G. 32 II, 84). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 260—270°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, Essigsäure und Essigester, leicht in Nitrobenzol.

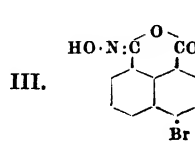
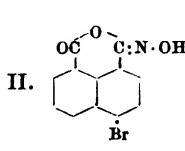
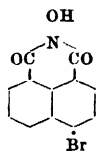
[Hexachlor-naphthalsäure]-imid $C_{12}H_2O_2NCl_6$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Hexachlor-naphthalsäureanhydrid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (F., B., G. 32 II, 82). — Gelbes Krystallpulver (aus Essigsäure). F: 260—261°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Essigester, löslich in Alkohol und Essigsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert nicht.



[4-Brom-naphthalsäure]-imid $C_{12}H_6O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von [4-Brom-naphthalsäure]-anhydrid mit Ammoniak (BLUMENTHAL, B. 7, 1095; FRANCESCONI, BARGELLINI, G. 32 II, 87; vgl. DZIEWOŃSKI, B. 36, 3770). — Farblose Nadeln (aus Essigsäure oder durch Sublimation) (F., B.; vgl. BL.). F: 284° (F., B.). Schwer löslich in Benzol, Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther (F., B.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert nicht (F., B.).



N-Oxy-[(4-brom-naphthalsäure)-imid], N.N'-[4-Brom-naphthalyl]-hydroxylamin $C_{12}H_6O_3NBr$, Formel I, oder Monoxim des [4-Brom-naphthalsäure]-anhydrids $C_{12}H_6O_3NBr$, Formel II oder III¹⁾. B. Beim



Kochen von [4-Brom-naphthalsäure]-anhydrid mit salzsaurem Hydroxylamin, Natriumcarbonat und Wasser (FRANCESCONI, BARGELLINI, G. 32 II, 88). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 278—280°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol und Essigester, unlöslich in Äther. Bildet ein rotes, in Wasser schwer lösliches Natriumsalz.

N-Anilino-[(4-brom-naphthalsäure)-imid], N-Phenyl-N'.N'-[4-brom-naphthalyl]-hydrazin, β,β -[4-Brom-naphthalyl]-phenylhydrazin $C_{18}H_{11}O_2N_3Br$ = $C_{12}H_6O_2Br \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von [4-Brom-naphthalsäure]-anhydrid mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (F., B., G. 32 II, 89). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 222—223°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und warmer Essigsäure, unlöslich in Äther.

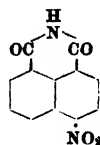
[x.x.x-Trijod-naphthalsäure]-imid $C_{12}H_2O_2NI_3$ = $C_{10}H_2I_3 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \end{smallmatrix} NH$. B. Beim Kochen von [x.x.x-Trijod-naphthalsäure]-anhydrid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (F., B., G. 32 II, 92). — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei ca. 325°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Nitrobenzol, sehr schwer in warmer Essigsäure, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigester und konz. Salpetersäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert nicht.

N-Oxy-[x.x.x-trijod-naphthalsäure]-imid], N.N'-[x.x.x-Trijod-naphthalyl]-hydroxylamin $C_{12}H_2O_3NI_3$ = $C_{10}H_2I_3 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \end{smallmatrix} N \cdot OH$ oder Monoxim des [x.x.x-Trijod-naphthalsäure]-anhydrids $C_{12}H_2O_3NI_3$ = $C_{10}H_2I_3 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ \end{smallmatrix} O$ ¹⁾. B. Beim Kochen von [x.x.x-Trijod-naphthalsäure]-anhydrid mit salzsaurem Hydroxylamin, Natriumcarbonat und Wasser (F., B., G. 32 II, 92). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei ca. 320°, ohne zu schmelzen. Löslich in warmem Nitrobenzol, schwer löslich in Essigsäure, unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Benzol, Aceton und konz. Salpetersäure. Bildet ein rotgelbes, in Wasser unlösliches Natriumsalz.

N-Anilino-[(x.x.x-trijod-naphthalsäure)-imid], N-Phenyl-N'.N'-[x.x.x-trijod-naphthalyl]-hydrazin, β,β -[x.x.x-Trijod-naphthalyl]-phenylhydrazin $C_{18}H_2O_2N_3I_3$ = $C_{12}H_2O_2I_3 \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von [x.x.x-Trijod-naphthalsäure]-anhydrid mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (F., B., G. 32 II, 93). — Hellgelbe Krystalle. F: 305—310° (Zers.). Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, löslich in warmem Nitrobenzol.

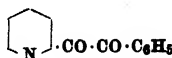
¹⁾ Vgl. die Anm. zu N-Oxy-phthalimid auf S. 500.

[4-Nitro-naphthalsäure]-imid $C_{12}H_9O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Bei wiederholtem Eindampfen von 4-Nitro-naphthalsäure mit Ammoniak (GRAEBE, BRIONES, A. 327, 83). — F: 284°. Unlöslich in Natriumcarbonat-Lösung. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Nitro-naphthalsäure zurück.

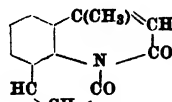


2. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_9O_2N$.

1. *Phenyl- α -pyridyl-diketon, Benzazil* $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Man läßt konz. Salpetersäure auf 2-[α . β -Dioxy- β -phenyl-äthyl]-pyridin zunächst längere Zeit bei Zimmertemperatur, dann bei ca. 60–70° einwirken (LADENBURG, KROENER, B. 36, 124). — Prismen. F: 78–79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton. — $C_{13}H_9O_2N + HCl$. Prismen. F: 124–125°. Löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{13}H_9O_2N + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 87–88°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

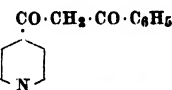


2. $\alpha_1\alpha_2$ -Dioxo- γ -methyl-julol $C_{13}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben 2-Oxy-4-methyl-chinolin-carbonsäure-(8) aus α_1 -Oxo- γ_1 -methyl-julolin (S. 327) bei kurzem Erhitzen mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (REISSERT, B. 24, 853; 25, 108) oder beim Kochen mit Chromschwefelsäure (R., B. 25, 111). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 245° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, löslich in kaltem Benzol, schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Unlöslich in Ammoniak. Löslich in konz. Mineralsäuren. — Wird von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung in der Wärme zu 2-Oxy-4-methyl-chinolin-carbonsäure-(8) oxydiert. Bleibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung unverändert.

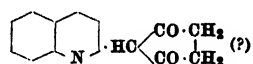


3. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}O_2N$.

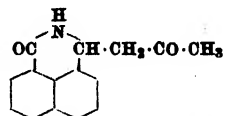
1. 4-[α . γ -Dioxo- γ -phenyl-propyl]-pyridin $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von Pyridin-carbonsäure-(4)-äthylester mit Acetophenon in Äther in Gegenwart von Natrium-äthylat (TSCHERNE, M. 22, 622). — Farblose Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 80°. K_{p15} : 233°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser oder beim Erwärmen mit verd. Säuren oder Alkalien. Liefert beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol 5 (oder 3)-Phenyl-3 (oder 5)- γ -pyridyl-isoaxazol (Syst. No. 4496). — $C_{14}H_{11}O_2N + HCl$. Grüngelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{14}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelbe Krystalle. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.



2. 2-[2.5-Dioxo-cyclopentyl]-chinolin (?), 1-[Chinoly(2)-cyclopentandion-(2.5) (?), $\omega\omega$ -Succinyl-chinaldin (?) $C_{14}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel (über desmotrope Formen vgl. bei Chinophthalon, S. 542). Konstitution: EIBNER, Priv.-Mitt. — B. Aus 2-Chinaldyliden-pyrrolidon-(5) (Syst. No. 3571) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° (EIBNER, LANGE, A. 315, 356; E., B. 37, 3612). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 108° (E., L.).

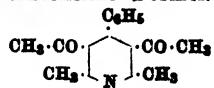


4. 3-Acetonyl-naphthalimidin $C_{15}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei längerer Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 3-Acetonyl-naphthalid (Bd. XVII, S. 525) (ZINK, M. 22, 840). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther.



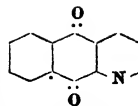
Oxim $C_{15}H_{14}O_2N_2 = HNC_1H_7(:O):CH_2:C(:N:OH):CH_2$. B. Aus 3-Acetonyl-naphthalimidin und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (Z., M. 22, 841). — Prismen (aus Alkohol). F: 233°. Kaum löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

5. 3¹5¹-Dioxo-2.6-dimethyl-3.5-diäthyl-4-phenyl-pyridin, 2.6-Dimethyl-4-phenyl-3.5-diacetyl-pyridin $C_{17}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.6-Dimethyl-4-phenyl-3.5-diacetyl-1.4-dihydro-pyridin beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure oder beim Einleiten von nitrosen Gasen in die kochende alkoholische Lösung (KNOEVENAGEL, RUSCHHAUPT, B. 31, 1027). — Pulver. F: 188°. Leicht löslich in verd. Säuren.

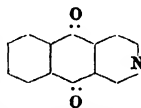


9. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_2N$.1. Dioxo-Verbindungen $C_{13}H_7O_2N$.

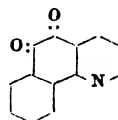
1. **5.8-Dioxo-5.8-dihydro-6.7-benzo-chinolin, 6.7-Benzo-chinolinchinon-(5.8)** („ α -Anthrapyridinchinon“) $C_{13}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(2) bei allmählichem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 270° (PHILIPS, B. 27, 1926). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 280° (PH.). Sublimiert in gelben Nadeln (PH.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (PH.). — Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge entsteht eine dunkelblaue Lösung, aus der beim Durchleiten von Luft 6.7-Benzochinolinchinon-(5.8) unverändert wieder ausgeschieden wird (PH.). Reduktion mit Zinkstaub und warmem wäßrigem Ammoniak: PH., B. 28, 1659; vgl. jedoch v. BRAUN, GRUBER, B. 55 [1922], 1711, 1716.



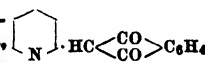
2. **5.8-Dioxo-5.8-dihydro-6.7-benzo-isochinolin, 6.7-Benzo-isochinolinchinon-(5.8)** („ β -Anthrapyridinchinon“) $C_{13}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 4-Benzoyl-pyridin-carbonsäure-(3) mit konz. Schwefelsäure auf 175° (PHILIPS, B. 27, 1925). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Chloroform). F: 179°. Sublimierbar. — Gibt beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge eine weinrote Lösung, aus der beim Durchleiten von Luft unter Entfärbung 6.7-Benzo-isochinolinchinon-(5.8) unverändert wieder ausgeschieden wird (PH., B. 27, 1926). Bei der Destillation über Zinkstaub oder beim Erwärmen mit Zink und verd. Ammoniak entsteht 6.7-Benzo-isochinolin (PH., B. 27, 1926; 28, 1658).



3. **5.6-Dioxo-5.6-dihydro-7.8-benzo-chinolin, 7.8-Benzo-chinolinchinon-(5.6)** („ α -Naphthochinolinchinon“) $C_{13}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 7.8-Benzochinolin mit der berechneten Menge Chromsäure in heißem Eisessig (SKRAUP, COBENZL, M. 4, 461). — Dunkelorange gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 205—207° (Zers.). Destilliert nicht ohne Zersetzung. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in verd. Mineralsäuren, unlöslich in verd. Essigsäure. Gibt beim Erwärmen mit Kalilauge eine anfangs weinrote, dann bräunlichgelbe Lösung. — Wird durch schweflige Säure in ein farbloses Produkt übergeführt, das beim Behandeln mit Eisenchlorid das Chinon regeneriert.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_9O_2N$.

1. **2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-pyridin, 2- α -Pyridyl-indandion - (1.3), α,γ -Diketo- β -[α -pyridyl]-hydrinden, α -Pyrophthalon** $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. (Über desmotrope Formen vgl. bei Chinophthalon, S. 542). Zur Konstitution vgl. EIBNER, HOFMANN, B. 37, 3023. — B. Beim Erhitzen von α -Picolin mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 200° (JACOBSEN, REIMER, B. 16, 2603; v. HUBER, B. 36, 1654; ER, LÖBERING, B. 39, 2448). Aus Phthalylchlorid und α -Picolin in Benzol (ER, L., B. 39, 2450; vgl. v. H., B. 36, 1658). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig + Alkohol), die sich allmählich in dunkelgelbe Blättchen verwandeln. F: 287° (ER, L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig (JA., R.). Unlöslich in verd. Salzsäure (JA., R.). Gibt mit konz. Salzsäure einen roten Niederschlag, mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrote Färbung (v. H.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig 1-Oxy-2- α -pyridyl-hydrinden (S. 130) (v. H., B. 36, 1655, 1659; vgl. ER, Ho.), mit Zinkstaub in siedender Natronlauge 2-[β -(α -Pyridyl)-äthyl]-benzoesäure (Syst. No. 3262) (GARBELÉ, B. 36, 3016). Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf α -Pyrophthalon in Eisessig (ER, L.; vgl. a. v. H.) oder auf α -Pyrophthalon-natrium (ER, L.) entsteht Brom- α -pyrophthalon (S. 532), bei der Einw. von überschüssigem Brom in Eisessig oder Chloroform dessen bromwasserstoffsäures Dibromid (ER, L.). Gibt beim Einleiten nitroser Gase in eine essigsäure Lösung α -Nitro-2- α -pyridyl-indandion-(1.3) (v. H.); beim Einleiten von Stickstoffdioxid in eine Lösung in Eisessig entsteht eine wenig beständige Verbindung (v. H.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 200° α -Pyrophthalon-monimid (v. H.). — $NaC_{14}H_9O_2N$. Rote Nadeln (aus Wasser) (ER, Ho.; ER, L.). Löslich in Wasser ohne Zersetzung.



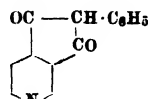
α -Pyrophthalon-monimid, α -Pyrophthalin $C_{14}H_9ON_2$ =

$NC_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_4$. B. Durch Erhitzen von α -Pyrophthalon mit bei 0° gesättigtem

schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und kaltem Wasser. Wird von Zinkstaub + Eisessig zu 4-[1-Oxy-hydrindyl-(2)]-pyridin(?) (S. 130) reduziert (D.). Gibt mit Natriumäthylat ein zinnoberrotes Natriumsalz (D.). — $C_{14}H_9O_2N + HCl$. Rote Nadelchen (aus alkoh. Salzsäure). Wird von Wasser zerlegt (D.). — $C_{14}H_9O_2N + HCl + HgCl_2$. Orangerote Nadelchen. Zersetzt sich bei 271° (D.). — $2C_{14}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadelchen. Färbt sich bei 260° dunkel (D.).

3. **1,3-Dioxo-2-phenyl-5-aza-hydrinden¹⁾, 3,4-[Phenyl-malonyl]-pyridin** („Diketo-phenyl-hydro-pyriden“) $C_{14}H_9O_2N$,

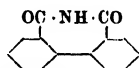
s. nebenstehende Formel. B. Aus „Benzalmerid“ $NC_6H_5 \cdot C(CO \cdot C_6H_5)_2O$



(Syst. No. 4283) durch Kochen mit Natriummethylat-Lösung (FELS, B. 37, 2142). — Dunkelblauviolette Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Zersetzt sich beim Schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Nitrobenzol mit grünlichblauer, in Alkohol mit violetter Farbe, schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in Ammoniak. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurrot. — $C_{14}H_9O_2N + HCl + H_2O$. Ziegelrote Nadeln (aus verd. Salzsäure). — Natriumsalz. Carminrote Prismen. — Kaliumsalz. Carminrote Prismen. — $AgC_{14}H_9O_2N$. Karminrote Flocken. — $Ba(C_{14}H_9O_2N)_2 + 2H_2O$. Karminrote Nadeln. Färbt sich bei längerem Erhitzen auf 100° violett.

4. **Diphensäureimid, Diphenimid** $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende

Formel. B. Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Diphensäure im Rohr auf $250-260^\circ$ (WEGERHOFF, A. 252, 22). Beim Erhitzen von Diphensäure mit Acetonitril im Rohr auf $225-240^\circ$ (MATHEWS, Am. Soc. 20, 659). Durch Erhitzen von Diphensäure (GRAEBE, AUBIN, A. 247, 270; W., A. 252, 23) oder von Diphensäurediamid (Gr., Au., A. 247, 273; W., A. 252, 21). Aus Phenanthrenchinon-monoxim beim Erhitzen mit Chlorwasserstoff-Eisessig in Gegenwart von Acetanhydrid auf $130-140^\circ$ (W., B. 21, 2356; A. 252, 16, 35). — Nadeln (aus Alkohol). F: $219-220^\circ$ (Gr., Au.), $217-218^\circ$ (W., A. 252, 22), $217,5^\circ$ (M.). Sublimierbar (Gr., Au.). Schwer löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, sehr leicht in Chloroform (Gr., Au.). Löst sich leicht in kalter Natronlauge (Gr., Au.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° Fluorenon-carbonsäure-(4)-amid (W., B. 21, 2357; A. 252, 31). Gibt bei der Einw. von konz. Ammoniak Diphensäure-diamid (Gr., Au., A. 247, 272; W., A. 252, 20). — $NaC_{14}H_9O_2N$. Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 350° (W., A. 252, 18). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Kochen mit Wasser entsteht Diphensäure, beim Behandeln mit Säuren Diphenimid.



N-Acetyl-diphenimid $C_{16}H_{11}O_2N = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO \\ C_6H_4 \cdot CO \end{matrix} N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von

Acetylchlorid auf Diphenimid (WEGERHOFF, A. 252, 19). Neben Diphenimid beim Erhitzen von Phenanthrenchinon-monoxim mit Chlorwasserstoff-Eisessig und Acetanhydrid auf 130° bis 140° (W., A. 252, 17). — Prismen. F: 92° . Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser. — Wird durch verd. Kalilauge in der Kälte verseift.

N-Anilino-diphenimid $C_{20}H_{14}O_2N = \begin{matrix} C_6H_4 \cdot CO \\ C_6H_4 \cdot CO \end{matrix} N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von

Diphensäure-mono-phenylhydrazid auf $230-250^\circ$ (GRAEBE, AUBIN, A. 247, 274). — F: 150° . Unlöslich in Soda-Lösung.

3. **Dioxo-Verbindungen** $C_{15}H_{11}O_2N$.

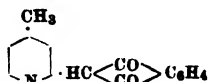
1. **4-Methyl-2-[1,3-dioxo-hydrindyl-(2)]-pyridin,**

2-[4-Methyl-pyridyl-(2)]-indandion-(1,3), α,γ -Diketo-

β-[4-methyl-pyridyl-(2)]-hydrinden, γ -Methyl- α -pyro-

phthalon $C_{15}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. (Über desmotrope

Formen vgl. bei Chinophthalon, S. 542.) B. Durch Erhitzen von 2,4-Dimethyl-pyridin mit Phthaläureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180° (LANGER, B. 38, 3708). — Goldgelbes Krystallpulver (aus Amylalkohol). F: 282° .



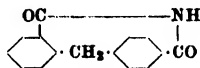
¹⁾ Über den Gebrauch des Präfixes „Aza“ vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

2. **2-Methyl-6-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-pyridin**,
2-[6-Methyl-pyridyl-(2)]-indandion-(1.3), $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \begin{smallmatrix} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \cdot \text{CH}_3$
 α, γ -Diketo- β -[8-methyl-pyridyl-(2)]-hydrinden,
 α' -Methyl- α -pyrophthalon $C_{15}H_{11}O_2N$, s. obenstehende Formel. (Über desmotrope Formen vgl. bei Chinophthalon, S. 542). Zur Konstitution vgl. EIBNER, B. 88, 3353. — B. Durch Erhitzen von 2.6-Dimethyl-pyridin mit Phthalsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid auf 170° (SCHOLZE, B. 88, 2806, 4022). — Blaurote Nadeln (aus Alkohol). F: 210–211° (SCH.). Löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig, Alkohol und Benzol, schwerer in Äther (SCH.). Löslich in alkoh. Salzsäure und konzentrierter wäßriger Salzsäure (SCH.). — Die Salze dissoziieren in der Wärme; sie sind in Alkohol, Chloroform und Eisessig löslich (SCH.). — $C_{15}H_{11}O_2N + HCl$ (SCH.). — $C_{15}H_{11}O_2N + HBr$. Scharlachrot. Schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther (SCH.). — $NaC_{15}H_{10}O_2N$. Himbeerrot (SCH.; vgl. EI.). — $2C_{15}H_{11}O_2N + 2HCl + HgCl_2$. Dunkelrot (SCH.). — $2C_{15}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Hellrot. Leicht löslich in Äther; wird durch Wasser zersetzt (SCH.).

3. **1.4-Dioxo-3-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin** $C_{15}H_{11}O_2N =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1.4-Dioxy-3-phenyl-isochinolin, S. 190.

1-Oxo-4-imino-3-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{15}H_{11}ON_2 =$
 $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 4-Amino-1-oxy-3-phenyl-isochinolin, Syst. No. 3425.

4. **[Diphenylmethan-dicarbonssäure-(2.4')]-imid** $C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel.



[Diphenylmethan-dicarbonssäure-(2.4')]-anil $C_{21}H_{15}O_2N =$
 $\text{CH}_3 \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. B. Beim Erhitzen von Diphenylmethan-dicarbonssäure-(2.4')-dianilid zum Sieden (LIMPRICHT, A. 309, 120). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218°.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{18}H_{15}O_2N$.

1. **4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolidin** $C_{18}H_{15}O_2N =$ $\begin{smallmatrix} \text{OC} \text{---} \text{CH} \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$

B. Durch Reduktion von 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin mit Zinkstaub in heißem Eisessig (RUHMANN, Soc. 95, 990). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). Färbt sich gegen 165° braun, schmilzt bei 233–234°. — Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

4.5-Dioxo-1.2.3-triphenyl-pyrrolidin $C_{21}H_{17}O_2N =$ $\begin{smallmatrix} \text{OC} \text{---} \text{---} \text{CH} \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B. Aus

Phenylbrenztraubensäure, Benzaldehyd und Anilin in Alkohol oder Eisessig auf dem Wasserbad (BORSCHKE, B. 42, 4076). — Nadeln (aus Toluol oder Essigsäure). F: 250°. Unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in siedendem Toluol und Essigsäure. Schwer löslich in heißer verdünnter Natronlauge. — Zerfällt bei der trocknen Destillation unter Bildung von Stilben, einer Verbindung $C_{21}H_{17}ON$ (Nadeln; F: ca. 338°) und anderen Produkten. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in siedender Essigsäure 4-Oxy-1.2.3-triphenyl-pyrrolidon-(5) (S. 593). Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat 4-Acetoxy-1.2.3-triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5); analog entsteht mit Benzoylchlorid in Pyridin 4-Benzoyloxy-1.2.3-triphenyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) (S. 595).

1-[3-Nitro-phenyl]-4.5-dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolidin $C_{23}H_{19}O_4N_2 =$
 $\begin{smallmatrix} \text{OC} \text{---} \text{---} \text{CH} \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B. Aus Phenylbrenztraubensäure, Benzaldehyd und 3-Nitroanilin durch Erhitzen in Alkohol (BORSCHKE, B. 42, 4078). — Gelbliche Nadeln. F: 226°.

1-o-Tolyl-4.5-dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolidin $C_{23}H_{19}O_2N =$
 $\begin{smallmatrix} \text{OC} \text{---} \text{---} \text{CH} \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$. B. Aus Phenylbrenztraubensäure, Benzaldehyd und o-Toluidin durch Erhitzen in Alkohol (BORSCHKE, B. 42, 4078). — Krystallpulver. F: 232–234°.

1 - p - Tolyl - 4.5 - dioxo - 2.3 - diphenyl - pyrrolidin $C_{22}H_{19}O_2N =$
 $OC \text{---} CH \cdot C_6H_5 \cdot$

$OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot$ B. Aus Phenylbrenztraubensäure, Benzaldehyd und p-Toluidin durch Erhitzen in Alkohol (BORSCH, B. 42, 4078). — Krystalle. F: 224°.

2.3-Dibrom-4.5-dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolidin $C_{18}H_{11}O_2NBr_2 =$
 $OC \text{---} CBr \cdot C_6H_5 \cdot$
 $OC \cdot NH \cdot CBr \cdot C_6H_5 \cdot$

B. Aus 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-Δ²-pyrrolin und Brom in Eisessig (RUHEMANN, Soc. 95, 1605). — Braune Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 175° (Zers.). Schwer löslich in Petroläther, löslich in heißem Alkohol und Benzol.

4.5 - Dioxo - 1.3 - diphenyl - 3 - [2 - nitro - phenyl] - pyrrolidin $C_{22}H_{18}O_4N_2 =$
 $OC \text{---} CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot$

B. Aus 2-Nitro-phenylbrenztraubensäure und Benzalanilin in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCH, B. 42, 4082). — Gelbliche Blättchen. F: 207—208° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Aceton, sehr schwer in Alkohol und Äther. Sehr schwer löslich in heißer verdünnter Natronlauge.

4.5 - Dioxo - 1.3 - diphenyl - 2 - [4 - nitro - phenyl] - pyrrolidin $C_{22}H_{18}O_4N_2 =$
 $OC \text{---} CH \cdot C_6H_5 \cdot$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot$

B. Aus Phenylbrenztraubensäure, Anilin und 4-Nitro-benzaldehyd durch Erhitzen in Alkohol (BORSCH, B. 42, 4078). — Krystalle. F: 192°.

2. 2.5 - Dioxo - 3.4 - diphenyl - pyrrolidin, α,α' - Diphenyl - bernsteinsäure - imid $C_{18}H_{13}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot C_6H_5 \cdot$
 $OC \cdot NH \cdot CO$

B. Neben den beiden stereoisomeren α,α'-Diphenyl-bernsteinsäure-dinitrilen beim Erwärmen von α-Phenyl-zimtsäure-nitril mit Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung (KNOWENAGEL, B. 37, 4067). Beim Erhitzen des Dinitrils der höherschmelzenden α,α'-Diphenyl-bernsteinsäure mit Essigsäure im Rohr auf 160° (CHALANAY, KN., B. 25, 297). — Krystalle (aus Eisessig). F: 196—198° (KN.). Löslich in Alkalien (KN.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge die höherschmelzende α,α'-Diphenyl-bernsteinsäure (KN.).

[α,α'-Diphenyl-bernsteinsäure]-anil $C_{22}H_{17}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot HC \text{---} CH \cdot C_6H_5 \cdot$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO$ B.

Aus Gemischen der beiden stereoisomeren [α,α'-Diphenyl-bernsteinsäure]-anhydride durch Erhitzen mit Anilin auf 170—175° (ANSCHÜTZ, BENDIX, A. 259, 92). Durch Reduktion von Diphenylmaleinsäure-anil in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig oder Salzsäure (A., B., A. 259, 93). — Nadeln (aus Eisessig). F: 230—231°. — Liefert beim Kochen mit Barytwasser α,α'-Diphenyl-bernsteinsäure-monoanilid.

3. 1.3-Dioxo-4-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, α - Benzyl - homophthalsäure-imid $C_{18}H_{15}O_2N =$
 $C_6H_5 \cdot \left\{ \begin{array}{l} CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \\ CO \text{---} NH \end{array} \right.$ ist desmotrop mit 1.3-Dioxy-4-benzyl-isochinolin, S. 191.

5. 4.5 - Dioxo - 2 - phenyl - 3 - benzyl - pyrrolidin $C_{17}H_{15}O_2N =$
 $OC \text{---} CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot$
 $OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot$

4.5 - Dioxo - 1.3 - diphenyl - 3 - benzyl - pyrrolidin $C_{22}H_{19}O_2N =$
 $OC \text{---} CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot$ B. Aus Benzylbrenztraubensäure, Benzaldehyd und Anilin $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot$ in Alkohol auf dem Wasserbad (BORSCH, B. 42, 4086). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 196°. Unlöslich in Soda-Lösung.

6. 1.8-Dioxo-9-phenyl-dekahydroacridin $C_{23}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1.8-Dioxo-9-phenyl-oktahydroxanthen (Bd. XVII, S. 532) mit alkoh. Ammoniak auf 100—125° (VORLÄNDER, STRAUSS, A. 309, 377). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt nicht unterhalb 310°. Schwer löslich in Alkohol; die Lösung fluoresciert blau; auf Zusatz von Natronlauge färbt sie sich gelb und fluoresciert grün. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Acridin.

10. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_2N$.

1. **4.5-Dioxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin** $C_{16}H_{11}O_2N$ =
$$\begin{array}{c} \text{OC} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B.

Neben 4-Oxy-5-oxo-4-benzamino-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin (s. u.) beim Erwärmen von Natriumbenzamid mit Phenylpropionsäureäthylester in Benzol auf dem Wasserbad (RUHEMANN, Soc. 95, 988; vgl. Soc. 97 [1910], 462). — Dunkelrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190° bis 191° (R., Soc. 97, 464). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, sehr schwer in siedendem Wasser mit roter Farbe; löst sich in verd. Kalilauge mit blauer Farbe, die schnell in Gelb übergeht (R., Soc. 95, 989). — Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Kalilauge unter Bildung von Desoxybenzoin, Oxalsäure und Ammoniak (R., Soc. 95, 989). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolidin (R., Soc. 95, 990). Gibt bei der Einw. von Brom in Eisessig 2.3-Dibrom-4.5-dioxo-2.3-diphenyl-pyrrolidin (R., Soc. 95, 1605). Beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol erhält man 5-Oxo-4-phenylhydrazono-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin (R., Soc. 95, 989), mit Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht das entsprechende Oxim (R., Soc. 95, 1605).

4 - Oxy - 5 - oxo - 4 - benzamino - 2.3 - diphenyl - Δ^2 - pyrrolin $C_{23}H_{19}O_2N_2$ =
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot (\text{OH}) \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 Zur Konstitution vgl. RUHEMANN, Soc. 97 [1910], 462. —

B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Eisessig, Essigester, Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (R., Soc. 95, 988).

5-Oxo-4-oximino-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin $C_{16}H_{11}O_2N_2$ =
$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

B. Durch Kochen von 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig (RUHEMANN, Soc. 95, 1605). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200—201° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in siedendem Alkohol. Löst sich mit brauner Farbe in kalter verdünnter Kalilauge und Natriumcarbonatlösung und scheidet sich aus den Lösungen auf Zusatz von Säure unverändert wieder ab.

5 - Oxo - 4 - phenylhydrazono - 2.3 - diphenyl - Δ^2 - pyrrolin $C_{23}H_{19}ON_2$ =
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 B. Aus 4.5-Dioxo-2.3-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (RUHEMANN, Soc. 95, 989). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 231° (Zers.). Löslich in heißem Benzol, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

2. **2.5-Dioxo-3.4-diphenyl- Δ^2 -pyrrolin, Stilben- α,α' -dicarbonsäure-imid,**

Diphenylmaleinsäure-imid $C_{16}H_{11}O_2N$ =
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$$
 B. Aus Diphenylmalein-

säureanhydrid beim Erhitzen mit wäBr. Ammoniak im Rohr auf 180° (REIMER, B. 13, 746) oder beim Kochen mit wäBrig-alkoholischem Ammoniak (MENDELSSOHN-BARTHOLODY, B. 40, 4406). Durch Behandeln von α,α' -Dioxyan-stilben mit kalter alkoholischer Kalilauge (R., B. 14, 1800). — Gelbgrüne Nadeln (aus Benzol). F: 213° (R., B. 13, 746), 217° (M.-B.). Sublimiert bei höherer Temperatur unzersetzt (R., B. 13, 746). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol (R., B. 13, 746). — Löst sich in siedender Kalilauge, beim Ansäuern der Lösung scheidet sich Diphenylmaleinsäureanhydrid ab (R., B. 13, 746). Gibt beim Behandeln mit Natriumäthylat-Lösung eine Natriumverbindung, die beim Kochen mit Äthylbromid in Diphenylmaleinsäure-[β -brom-äthylimid] übergeht (M.-B.).

Diphenylmaleinsäure-methylimid $C_{17}H_{13}O_2N = (C_6H_5)_2C_4O_2N \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylmaleinsäureanhydrid mit Methylamin in wäßrig-alkoholischer Lösung im Rohr auf 100° (GYSÄE, *B.* 26, 2478). — Hellgelbe Nadeln. *F.*: 158°.

Diphenylmaleinsäure-äthylimid $C_{18}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2C_4O_2N \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 108° (GYSÄE, *B.* 26, 2478).

Diphenylmaleinsäure-[β-brom-äthylimid] $C_{18}H_{14}O_2NBr = (C_6H_5)_2C_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Durch Umsetzen von Diphenylmaleinsäure-imid mit Natriumäthylat-Lösung und Kochen der erhaltenen Natriumverbindung mit Äthylbromid (MENDELSSOHN-BARTHOLDY, *B.* 40, 4407). — Hellgelbe oder bräunlichgrüne Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 94°.

Diphenylmaleinsäure-[γ-brom-propylimid] $C_{19}H_{16}O_2NBr = (C_6H_5)_2C_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MENDELSSOHN-BARTHOLDY, *B.* 40, 4406). — Hellgelbe oder dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 112°. Leicht löslich in Äther mit grüner Farbe und starker gelbgrüner Fluoreszenz.

Diphenylmaleinsäure-anil $C_{23}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_2C_4O_2N \cdot C_6H_5$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Diphenylmaleinsäureanhydrid und Anilin bei 120° (ANSCHÜTZ, BENDIX, *A.* 259, 65). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). *F.*: 174–175°. *Kp.*: 293°. — Ist gegen siedende Salzsäure sehr beständig. Löst sich in siedender Barytlauge allmählich, rascher bei Zusatz von Alkohol, und in siedender Kalilauge; die Lösungen scheiden beim Ansäuern mit Salzsäure Diphenylmaleinsäureanhydrid ab.

Diphenylmaleinsäure-[4-brom-anil] $C_{22}H_{14}O_2NBr = (C_6H_5)_2C_4O_2N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylmaleinsäureanhydrid mit 4-Brom-anilin in verd. Alkohol im Rohr (GYSÄE, *B.* 26, 2478). — Braungelbe Krystalle. *F.*: 133°.

Diphenylmaleinsäure-p-tolyimid $C_{23}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2C_4O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylmaleinsäureanhydrid mit p-Toluidin in Alkohol im Rohr auf 180° (GYSÄE, *B.* 26, 2478). — Braune Krystalle. *F.*: 192°.

Diphenylmaleinsäure-β-naphthylimid $C_{26}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2C_4O_2N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylmaleinsäureanhydrid und β-Naphthylamin in Alkohol im Rohr auf 180° (GYSÄE, *B.* 26, 2479). — Gelblichgraue Krystalle. *F.*: 192°.

[Diphenylmaleinsäure - imid] - N - essigsäure - äthylester, [Diphenylmaleinyl]-glycin-äthylester $C_{30}H_{21}O_6N = (C_6H_5)_2C_4O_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Behandeln von Diphenylmaleinsäure-imid mit Natriumäthylat-Lösung und Erhitzen der erhaltenen Natriumverbindung mit Chloressigsäureäthylester auf 160° (MENDELSSOHN-BARTHOLDY, *B.* 40, 4408). — Gelblichgrüne Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 109°. Die Lösung in Alkohol fluoresciert stark. — Beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung im Rohr auf 100° erhält man eine bräunlichgrüne Lösung, aus der sich beim Ansäuern mit verd. Salzsäure oder Essigsäure Diphenylmaleinsäureanhydrid abscheidet.

N.N' - Äthylen - bis - [diphenylmaleinsäure - imid] $C_{34}H_{23}O_4N_2 = [(C_6H_5)_2C_4O_2N \cdot CH_2]_2$. *B.* Durch Erhitzen von Diphenylmaleinsäureanhydrid mit Äthylendiamin in Alkohol auf 100° (GYSÄE, *B.* 26, 2479). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt bis 270° nicht. Schwer löslich oder unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. 1 Tl. löst sich in ca. 1000 Tln. heißem Eisessig.

N.N' - m - Phenylen - bis - [diphenylmaleinsäure - imid] $C_{38}H_{24}O_4N_2 = [(C_6H_5)_2C_4O_2N]_2 \cdot C_6H_4$. *B.* Aus Diphenylmaleinsäureanhydrid und m-Phenylendiamin in Alkohol im Rohr bei 100° (GYSÄE, *B.* 26, 2479). — Gelbes Krystallpulver (aus Anilin + Alkohol). *F.*: 236°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

3. 3 - Benzoyl - chinolon - (2) (3 - Benzoyl - carbostyryl) $C_{16}H_{11}O_2N =$
 $C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CH} : C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \text{NH} \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-3-benzoyl-chinolin, S. 595.

4. 1.4 - Dioxo - 3 - benzal - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin $C_{16}H_{11}O_2N =$
 $C_6H_5 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot C : CH \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot NH \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von 4-Oxy-isocarbostyryl mit Benzaldehyd und etwas Piperidin auf 170° (GABRIEL, COLMAN, *B.* 35, 2424). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). *F.*: 193–194°.

5. **1.3-Dioxo-4-benzal-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, α -Benzal-homophthalsäure-imid** $C_{18}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad \quad NH \end{matrix}$. B. Durch Kochen von Homophthalsäure-imid mit Benzaldehyd (GABRIEL, B. 20, 1204). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173° bis 174°. Löslich in Benzol, leichter in Chloroform. — Spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure Benzaldehyd ab.

α -Benzal-homophthalsäure-äthylimid $C_{18}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} C(:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \quad \quad N \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. B. Durch Kochen von N-Äthyl-homophthalimid mit Benzaldehyd (PULVERMACHER, B. 20, 2498). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{13}O_2N$.

1. **3.5-Dioxo-4-phenyl-2-benzal-pyrrolidin** bzw. **3-Oxy-5-oxo-4-phenyl-2-benzal- Δ^1 -pyrrolin** $C_{17}H_{13}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC \quad CO \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad OC \cdot NH \cdot C \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bzw. $C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot OH$
 $OC \cdot NH \cdot C \cdot CH \cdot C_6H_5$, α -Phenyl- γ -benzal-tetramsäure. B. Durch Erhitzen von 1.3-Diphenyl-cyclopentantrion-(2.4.5)-imid-(4) auf 210° (CLAISEN, EWAN, A. 284, 258). — Hellgelbe Blättchen (aus Nitrobenzol oder Isobutylalkohol). F: 226—227°. Leicht löslich in Natriumcarbonat-Lösung mit gelber Farbe. Ist auch gegen siedende Natriumcarbonat-Lösung beständig.

2. **4.5-Dioxo-3-phenyl-2-o-tolyl- Δ^1 -pyrrolin** $C_{17}H_{13}O_2N = \begin{matrix} OC \quad C \cdot C_6H_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Beim Erwärmen von o-Tolylsäure-amid-Natrium mit Phenylpropionsäureäthylester, anfangs in Äther, zuletzt in Benzol auf dem Wasserbad (RUHEMANN, Soc. 95, 990). — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 165—166°. Leicht löslich in Äther und Alkohol. Löst sich in verd. Kalilauge mit blauer Farbe, die rasch in Gelb übergeht. — Liefert mit Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-o-tolyl- Δ^1 -pyrrolin.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-o-tolyl- Δ^1 -pyrrolin $C_{23}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \quad C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Rote Prismen (aus Alkohol). F: 201—202° (RUHEMANN, Soc. 95, 991). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

3. **4.5-Dioxo-3-phenyl-2-m-tolyl- Δ^1 -pyrrolin** $C_{17}H_{13}O_2N = \begin{matrix} OC \quad C \cdot C_6H_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus m-Tolylsäure-amid-Natrium und Phenylpropionsäureäthylester in siedendem Benzol (RUHEMANN, Soc. 95, 1606). — Dunkelbraune Prismen (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Äther und heißem Alkohol. — Beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol erhält man 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-m-tolyl- Δ^1 -pyrrolin.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-m-tolyl- Δ^1 -pyrrolin $C_{23}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \quad C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 217—218° (Zers.) (RUHEMANN, Soc. 95, 1606).

4. **4.5-Dioxo-3-phenyl-2-p-tolyl- Δ^1 -pyrrolin** $C_{17}H_{13}O_2N = \begin{matrix} OC \quad C \cdot C_6H_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Aus p-Tolylsäure-amid-Natrium und Phenylpropionsäureäthylester in siedendem Benzol (RUHEMANN, Soc. 95, 1606). — Rotbraune Prismen (aus Alkohol). F: 200°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther und Benzol. — Beim Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in Alkohol erhält man 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-p-tolyl- Δ^1 -pyrrolin.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-p-tolyl- Δ^1 -pyrrolin $C_{23}H_{19}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \quad C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 233—234° (Zers.) (RUHEMANN, Soc. 95, 1607).

5. **4-Methyl-3-benzoyl-quinolon-(2), 3-Benzoyl-lepidon (4-Methyl-3-benzoyl-carbostyryl)** $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \begin{matrix} C(CH_3) \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH-CO \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2-Oxy-4-methyl-3-benzoyl-quinolin, S. 596.

3. Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{15}O_2N$.

1. **2,6-Dioxo-4-phenyl-3-benzyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin, β -Phenyl- γ -benzyl-glutaconsäure-imid** $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{matrix} H_2C \cdot C(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ OC-NH-CO \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-4-phenyl-3-benzyl-pyridin, S. 193.

2. **2,6-Dioxo-4-phenyl-3-benzyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, β -Phenyl- α -benzyl-glutaconsäure-imid** $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{matrix} HC \cdot C(C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ OC-NH-CO \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-4-phenyl-3-benzyl-pyridin, S. 193.

3. **2-Phenyl-4-phenacyl- Δ^2 -pyrrolon-(5)** $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HC \begin{matrix} | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix} \cdot CH$

1.2-Diphenyl-4-phenacyl- Δ^2 -pyrrolon-(5) $C_{24}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot HC \begin{matrix} | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot C_6H_5 \end{matrix} \cdot CH$. B. Beim Erhitzen von Diphenacylessigsäure mit Anilin im Rohr auf 150–170° (KLOBB, C. r. 180, 1255; Bl. [3] 23, 527). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin.

4. **β -Truxinsäure-imid** $C_{16}H_{15}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC-CH \cdot CO \\ | \quad \quad | \\ C_6H_5 \cdot HC-CH \cdot CO \end{matrix} > NH$.

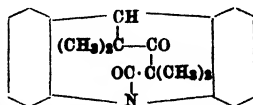
N-Phenyl- β -truxinsäure-imid, β -Truxinsäure-anil $C_{24}H_{19}O_2N = C_{16}H_{15}O_2N \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von β -Truxinsäureanhydrid mit Anilin (LIEBERMANN, SACHSE, B. 26, 836). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in verd. Alkalilauge. — Wird bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge in β -Truxinsäure und Anilin gespalten; beim Behandeln mit kalter alkoholischer Kalilauge erhält man β -Truxinsäuremonoanilid.

N-Anilino- β -truxinsäure-imid $C_{24}H_{20}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC-CH \cdot CO \\ | \quad \quad | \\ C_6H_5 \cdot HC-CH \cdot CO \end{matrix} > N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. IX, S. 951.

4. **4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]- Δ^2 -pyrrolin** $C_{18}H_{17}O_2N = OC \begin{matrix} | \\ C \cdot C_6H_5 \end{matrix} \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. B. Durch Einw. von Natrium auf Cuminsäureamid in absol. Äther und Erhitzen der erhaltenen Natriumverbindung mit Phenylpropionsäureäthylester in Benzol oder ohne Lösungsmittel (RUHEMANN, Soc. 95, 1607). — Dunkelbraune Prismen (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, löslich in Äther. — Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol 5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]- Δ^2 -pyrrolin.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]- Δ^2 -pyrrolin $C_{22}H_{21}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N \cdot C \begin{matrix} | \\ C \cdot C_6H_5 \end{matrix} \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2 \end{matrix}$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 217–218° (RUHEMANN, Soc. 95, 1607). Schwer löslich in kaltem Alkohol.

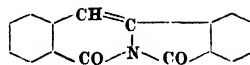
5. „**Dimethylketen-Acridin**“ $C_{21}H_{21}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374 [1910], 8. — B. Aus Dimethylketen und Acridin in äther. Lösung in einer Kohlendioxid- oder Wasserstoff-Atmosphäre (ST., KL., B. 40, 1161). — Krystalle (aus Methanol). F: 127–128°. — Wird bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure zersetzt.



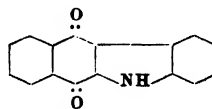
11. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_9O_2N$.

1. **2(CO).3-Benzoylen-isochinolon-(1), 2(CO).3-Benzoylen-isocarbostyryl** $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Lactam der α -Amino-stilben-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 3366) beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (EPHRAIM, B. 24, 2823). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure).

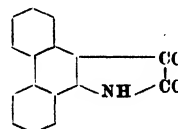


2. **1.4-Dioxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-carbazol. 2.3-Benzo-carbazolchinon-(1.4), 2.3-Phthalyl-indol** $C_{14}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.3-Benzo-carbazol bei der Behandlung mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure, neben einer Verbindung $C_{14}H_9O_2$ (Bd. XX, S. 495); man trennt von dieser durch Erwärmen mit verd. Natriumcarbonat-Lösung (GRAEBE, KNECHT, A. 202, 12). — Gelbrote Spieße (aus Eisessig). F: 307°. Sublimierbar. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, in Essigester und Benzol, schwer in Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe. Löslich in verd. Alkalilauge und daraus durch Salzsäure wieder fällbar. — Gibt beim Erwärmen mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung Phthalsäure. Wird durch Erhitzen mit Zinkstaub in 2.3-Benzo-carbazol zurückverwandelt.



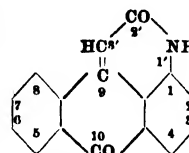
3. **2.3-Dioxo-4.5;6.7-dibenzo-indolin, Lactam der [10-Amino-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure** $C_{18}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.

1-Anilino-2-oxo-3-phenylhydrazono-4.5;6.7-dibenzo-indolin $C_{22}H_{20}ON_4 = C_{14}H_8 \begin{matrix} \diagup C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ \diagdown N(NH \cdot C_6H_5) \end{matrix} CO$. B. Beim Erhitzen des Lactams der [10-Oxy-phenanthryl-(9)]-glyoxylsäure (Bd. XVII, S. 537) mit überschüssigem Phenylhydrazin, Eisessig und etwas wasserfreiem Natriumacetat (R. MEYER, SPENGLER, B. 38, 444). — Rotgelbe Nadeln (aus siedendem Toluol, Xylol oder Chloroform). F: 254° (Zers.). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure unter Purpurfärbung.



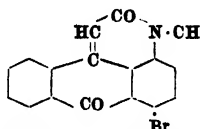
4. **4.5(CO)-Benzoylen-chinolon-(2), (4.5(CO)-Benzoylen-carbostyryl), Lactam der [4-Amino-anthron-(9)-yliden-(10)]-essigsäure, „Anthrapyridon“, „Pyridanthron“** $C_{18}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel¹⁾, ist desmotrop mit 2-Oxy-4.5(CO)-benzoylen-chinolin, S. 596.

N-Methyl-anthrapyridon $C_{17}H_{11}O_2N = C_{16}H_8O_2N \cdot CH_3$. B. Aus 1-Methylacetyl-amino-anthrachinon beim Kochen mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 192201; C. 1908 I, 571; Frdl. 9, 732). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). Die Lösung in Pyridin ist gelb, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb mit gelber Fluorescenz.



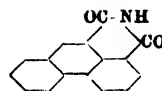
N-p-Tolyl-anthrapyridon $C_{19}H_{13}O_2N = C_{18}H_{10}O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 1-[Acetyl-p-toluidino]-anthrachinon beim Kochen mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 192201; C. 1908 I, 571; Frdl. 9, 732). — Gelbe Krystalle. Löst sich in Pyridin und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

1'-Methyl-4-brom-anthrapyridon $C_{17}H_{11}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 4-Brom-1-methylacetyl-amino-anthrachinon mit Natronlauge (BAYER & Co., D. R. P. 192201; C. 1908 I, 571; Frdl. 9, 732). — Gelbbraune Nadeln. Die Lösung in Pyridin ist grünlich-gelb, die Lösung in konz. Schwefelsäure gelb. — Beim Erhitzen mit 20%igem Ammoniak im Autoklaven auf 150° entsteht 1'-Methyl-4-amino-anthrapyridon und analog beim Erhitzen mit einer 10%igen Methylamin-Lösung in Pyridin auf 120° 1'-Methyl-4-methylamino-anthrapyridon (B. & Co., D. R. P. 201904; C. 1908 II, 1307; Frdl. 9, 736). Bei der Einw. von Alkalipolysulfiden wird ein schwefelhaltiger Baumwollfarbstoff erhalten (B. & Co., D. R. P. 204772; C. 1909 I, 601; Frdl. 9, 702).



¹⁾ Die eingekreiste Besizerung gilt für die von den Namen „Anthrapyridon“ bzw. „Pyridanthron“ abgeleiteten Namen (vgl. SEKA, B. 58, 1778).

5. [*Phenanthren-dicarbonsäure-(1.10)-imid* $C_{18}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus [*Phenanthren-dicarbonsäure-(1.10)-anhydrid* (Bd. XVII, S. 537) beim Erwärmen mit Ammoniak (PSCHORR, B. 39, 3115). — Spieße (durch Sublimation). F: 308—309° (korr.).



2. 6,3'-Dioxo-3-äthyl-2,4-diphenyl-1,6-dihydro-pyridin, 2,4-Diphenyl-3-acetyl-pyridon-(6) $C_{21}H_{15}O_2N$ = $\begin{matrix} HC:C(C_6H_5) \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \\ OC-NH-C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ ist desmotrop mit 6-Oxy-2,4-diphenyl-3-acetyl-pyridin, S. 598.

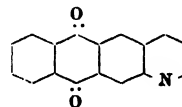
3. 2,4,6-Trimethyl-3,5-dibenzoyl-1,4-dihydro-pyridin, 3,5-Dibenzoyl-1,4-dihydro-kollidin $C_{22}H_{21}O_2N$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CO \cdot C \cdot CH(CH_3) \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ CH_3 \cdot C-NH-C \cdot CH_3 \end{matrix}$ B. Entsteht

neben anderen Verbindungen beim Versetzen einer Mischung äquimolekularer Mengen Benzoyl-aceton und Acetaldehyd mit Ammoniak (ISSOGLIO, *Atti Accad. Torino* 41, 950; C. 1907 I, 408). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 238—239° (Zers.). Löst sich in 37 Tln. siedendem absolutem Alkohol, schwer löslich in Aceton, Chloroform und Benzol. Wird von konz. Schwefelsäure-orangerot gefärbt. — Wird von siedender Salzsäure in 1,3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5), Benzoesäure und Ammoniak zerlegt.

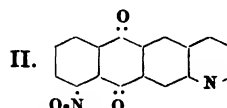
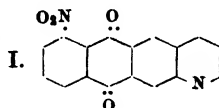
12. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_9O_2N$.

1. 1',4'-Dioxo-1',4'-dihydro-[naphtho-2',3':6,7-chinolin]¹⁾, [Anthrachinono-2',3':2,3-pyridin]¹⁾, 6,7-Phthalyl-chinolin („Anthrachinon-2,3-chinolin“) („lin.(γ-)Anthrachinolinchinon“) $C_{17}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BALLY, SCHOLL, B. 44 [1911], 1657 Anm. 4. — B. Neben „β-Benzanthronchinolin“ (S. 365) beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 191) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 155° (BASF, D. R. P. 171939; C. 1906 II, 573; *Frdl.* 8, 370). — F: 322°.

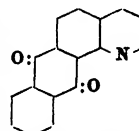


5'(oder 8')-Nitro-[anthrachinono-2',3':2,3-pyridin] („Nitro-anthrachinon-2,3-chinolin“) $C_{17}H_9O_4N_2$, Formel I oder II. B. Beim Eintragen von [Anthrachinono-2',3':2,3-pyridin] in ca. 85% Salpetersäure enthaltende Nitriersäure



unter Kühlung und nachfolgendem Erwärmen auf 40—50° (BASF, D. R. P. 218476; C. 1910 I, 781; *Frdl.* 9, 710). — Gelbliche Blättchen (aus Xylol). F: 305°; ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaßgelb (BASF, D. R. P. 218476). — Überführung in Küpenfarbstoffe durch Reduktion und Kondensation mit Chloranthrachinonen: BASF, D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770; *Frdl.* 9, 768.

2. 1',4'-Dioxo-1',4'-dihydro-[naphtho-2',3':7,8-chinolin]¹⁾, [Anthrachinono-1',2':2,3-pyridin]¹⁾, 7,8-Phthalyl-chinolin („Anthrachinon-1,2-chinolin“) („α-Anthrachinolinchinon“) $C_{17}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt 1-Amino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 177) in ca. 78%iger Schwefelsäure mit Glycerin (D: 1,25) bei Gegenwart von Nitrobenzolsulfonsäure auf 140—145°, zuletzt kurze Zeit auf 170° (Höchstes Farbw., D. R. P. 189234; C. 1908 I, 76; *Frdl.* 8, 1362). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 169°. Sehr leicht löslich in verd. Mineralsäuren; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaßgelb.



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

5' (oder 8')-Nitro-[anthrachinono-1'2':**2.3-pyridin]** („Nitro-anthrachinon-1.2-chinolin“) $C_{24}H_{20}O_2N_2$, Formel I oder II. B. Man

versetzt [Anthrachinono-1'2':2.3-pyridin] in

konz. Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure

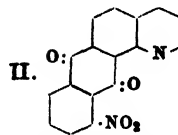
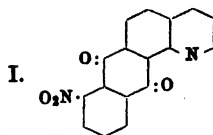
und erwärmt auf 40–50° (BASF, D. R. P. 218476;

C. 1910 I, 781; *Frdl.* 9, 710). — Graue Krystalle (aus Benzol oder Toluol). F: 284°; sehr leicht

löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe, schwer in Wasser; schwer

löslich in Alkalien, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (BASF, D. R. P. 218476). —

Überführung in Küpenfarbstoffe durch Reduktion und Kondensation mit Chloranthrachinonen:

BASF, D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770; *Frdl.* 9, 768.**3. 1'4'-Dioxo-1'4'-dihydro-[naphtho-2'3':5.6-chinolin]¹⁾, [Anthrachinono-2'1':2.3-pyridin]¹⁾, 5.6-Phthalyl-chinolin** („Anthrachinon-2.1-chinolin“) („β-Anthrachinolinchinon“) $C_{24}H_{18}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von [Anthrachinono-2'1':2.3-

pyridin] (Bd. XX, S. 506) mit Chromsäure in Eisessig (GRAEBE, A. 201, 349). —

Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: 185°; sublimierbar; unlöslich in

Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol; unlöslich in

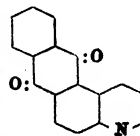
Alkalien (G.). — Liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub [Anthrachinono-2'1':2.3-pyridin] (G.). Bei

der Kondensation mit Glycerin entsteht „β-Benzanthronchinolin“ (S. 365) (BALLY, B. 38,

195). — Löst sich bei Gegenwart von Zinkstaub in verd. Natronlauge mit violettlich

roter Farbe (G.). — $C_{24}H_{18}O_4N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Wirddurch Wasser allmählich hydrolysiert (G.). — $2C_{24}H_{18}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Kry-stalle (G.). — Pikrat $C_{24}H_{18}O_4N_2 + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem,

leichter in warmem Alkohol und Benzol (G.).

**5' (oder 8')-Nitro-[anthrachinono-2'1':****2.3-pyridin]** („Nitro-anthrachinon-2.1-chinolin“) $C_{24}H_{20}O_2N_2$, Formel III oder IV. B. Beim

Nitrieren von [Anthrachinono-2'1':2.3-pyridin]

mit Salpeterschwefelsäure (BASF, D. R. P. 218476;

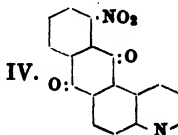
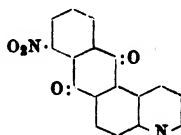
C. 1910 I, 781; *Frdl.* 9, 710). — Gelbe Nadeln

(aus Benzol oder Toluol). F: 258°; ziemlich leicht

löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe; unlöslich in Wasser; unlöslich in

Alkalien, löslich in heißen verdünnten Säuren und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe

(BASF, D. R. P. 218476). — Überführung in Küpenfarbstoffe durch Reduktion und Konden-

sation mit Chloranthrachinonen: BASF, D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770; *Frdl.* 9, 768.**2. Dioxo-Verbindungen $C_{24}H_{18}O_4N_2$.****1. 1.3-Dioxo-4-phenyl-5.6-benzo-isoindolin, [1-Phenyl-****naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-imid** $C_{24}H_{18}O_4N_2$, s. neben-

stehende Formel. B. Beim Sublimieren des Ammoniumsalzes des 1-Phenyl-

naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-monoamids (Bd. IX, S. 964) (LANSE,

HALVORSEN, B. 35, 1410). Beim Sublimieren von [1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)]-

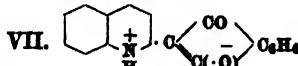
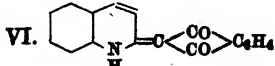
anhydrid (Bd. XVII, S. 541) im Ammoniakstrom (L., H.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 246°.

Löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Löst sich in starker Kalilauge beim Erwärmen

und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder unverändert gefällt.

**2. 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-[Chinoly-(3)]-indan-****don-(1.3), α,γ-Diketo-β-[chinoly-(3)]-hydrinden, symm. Chinophthalon,****Chinophthalon** schlechthin, **sprittlösliches Chinolingelb** $C_{24}H_{18}O_4N_2$, Formel V

bzw. die desmotropen Formen (Formel VI und VII). Die Salze mit Metallen leiten sich von



der Formel I auf S. 543 ab. Zur Konstitution vgl. EIBNER, MERKEL, B. 37, 3006; WIKINGER,

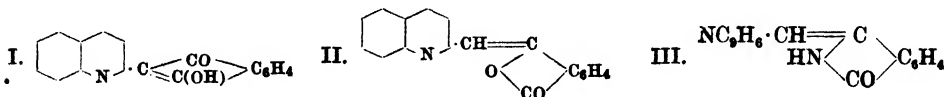
Organische Farbstoffe [1933], S. 49, LVII; R. KUHN, *Naturwiss.* 20 [1932], 619; R. K.,

BIR, A. 516 [1935], 155. — B. Beim Erhitzen von Chinaldin mit Phthalsäureanhydrid

auf Temperaturen oberhalb 160° (JACOBSEN, REIMER, B. 16, 1082; J., D. R. P. 23188,

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

25144; *Frdl.* 1, 161, 162; *Er.*, M., B. 35, 2298; *Er.*, B. 37, 3606; vgl. TRAUB, B. 16, 298; J., R., B. 16, 513, 2602). Bei der Einw. von Phthalsäurediäthylester auf Chinaldin in Gegenwart von Natrium auf dem Wasserbad (*Er.*, LANGE, A. 315, 346). Aus ω -[Chinoly-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3366) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (*Er.*, HOFMANN, B. 37, 3015). Beim Erwärmen von ω -[Chinoly-(2)]-acetophenon-carbonsäure-(2)-äthylester mit Natrium-äthylat-Lösung (*Er.*, B. 39, 2203). Aus α -Chinophthalin (s. u.) bei kurzem Erhitzen mit konz. Mineralsäuren oder mit Alkalikoholaten oder beim Schmelzen mit Ätzkali (*Er.*, LA., A. 315, 328, 330, 349). Aus Isochinophthalon (Formel II; Syst. No. 4286) bei



3-stündigem Erhitzen auf 240–250° oder 1-stündigem Kochen mit Benzaldehyd (*Er.*, M., B. 35, 2298) sowie bei der Einw. von Natriumäthylat-Lösung (*Er.*, M., B. 37, 3008). Aus β -Chinophthalon (Formel III; Syst. No. 3575) bei 4-stündigem Erhitzen mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 170–180° (*Er.*, LA., A. 315, 329, 353). Aus der Verbindung $C_{15}H_{13}O_3N$ (Bd. XX, S. 390) durch Sublimieren oder durch Erwärmen mit Natronlauge (*Er.*, LA., A. 315, 343). — *Darst.* Man erhitzt 1 Tl. Phthalsäureanhydrid mit 1 Tl. Chinaldin im Sandbad und nach Beginn des Wasseraustritts über kleinerer Flamme unter häufigerem Umschütteln, bis sich am Rande der Flüssigkeit Krystalle zeigen; die vor dem Erkalten mit kaltem Alkohol angeriebene Masse wird mit kaltem Alkohol gewaschen und aus heißem Eisessig unter Zusatz von warmem Alkohol umkrystallisiert (*Er.*, LA., A. 315, 336). Über die Reindarstellung von Chinophthalon vgl. a. *Er.*, M., B. 35, 2301.

Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 241° (EIBNER, HOFMANN, B. 37, 3017). Sublimiert unzersetzt (JACOBSEN, REIMER, B. 16, 1083). Sehr schwer löslich in Äther und Alkohol, löslich in warmem Benzol und Toluol, löslich in heißem Eisessig mit roter Farbe, sehr leicht löslich in Chloroform und in heißem Aceton; löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure mit roter Farbe unter Bildung von Salzen, die durch Wasser zerlegt werden (*Er.*, LANGE, A. 315, 337). — Liefert beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,2) Chinaldinsäure und Phthalsäure (J., R., B. 16, 2605). Wird durch Kaliumpermanganat in Aceton kaum angegriffen, Oxydation erfolgt erst nach Zugabe von Natriumcarbonat (*Er.*, LÖBBERG, B. 39, 2218). Das Natriumsalz liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform Bromchinophthalon (*Er.*, MERKEL, B. 37, 3008). Bei der Einw. von Brom auf Chinophthalon in Chloroform oder Eisessig entsteht das Perbromid des bromwasserstoffsäuren Bromchinophthalons (*Er.*, M., B. 35, 1657; vgl. *Er.*, LA., A. 315, 314). Chinophthalon gibt beim Einleiten von rohen nitrosen Gasen in eine Lösung in Eisessig Nitrochinophthalon; die Einw. von Stickstoffdioxid führt zu einer wenig beständigen Verbindung, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol in Nitrochinophthalon übergeht (*Er.*, LA., A. 315, 342). Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 240° in Chinaldin und Phthalsäure (J., R., B. 16, 1084). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 200° α -Chinophthalin (s. u.) (Höchstes Farbw., D. R. P. 27785; *Frdl.* 1, 163; *Er.*, LA., A. 315, 348). — Färbt Seide und Wolle ohne Beizen lebhaft gelb (J., R., B. 16, 1083) und findet Verwendung als Farbstoff. Es dient ferner zur Darstellung von Chinolingelb (wasserlöslich) (*Schultz*, Tab. No. 613). — $NaC_{15}H_{13}O_3N$. Orangerotes Krystallpulver. Wird durch 96%igen Alkohol oder rascher durch Methanol oder Wasser unter Bildung von Chinophthalon zersetzt (*Er.*, M., B. 37, 3006). — $KC_{15}H_{13}O_3N$. Hellorangerarbene Nadeln. Verhält sich Alkoholen und Wasser gegenüber wie das Natriumsalz (*Er.*, M., B. 37, 3007). — Hydrobromid. Rot. Dissoziiert vollständig beim Erhitzen auf 100° (*Er.*, M., B. 35, 1660).

Asymm. Chinophthalon, Isochinophthalon $C_{15}H_{11}O_3N$, Formel II, s. Syst. No. 4286.

Chinophthalon-monoimid, α -Chinophthalin $C_{15}H_{11}ON_2 = NC_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C(NH) \end{smallmatrix} C_6H_4$.

Zur Konstitution vgl. EIBNER, HOFMANN, B. 37, 3021. — B. Bei 40-stündigem Erhitzen von Chinophthalon mit überschüssigem, bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 200° (Höchstes Farbw., D. R. P. 27785; *Frdl.* 1, 163; *Er.*, LANGE, A. 315, 348). — Rote Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 305°; sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform und Äther, löslich in heißem Eisessig (*Er.*, L.). Verbindet sich mit verd. Mineralsäuren zu gelben, wasserlöslichen Salzen, deren Lösungen grün fluorescieren (H. F.). — Einw. von Brom: *Er.*, LA., A. 315, 349. Geht beim Erhitzen mit konz. Mineralsäuren oder Alkalikoholaten oder beim Schmelzen mit Ätzkali in Chinophthalon über (*Er.*, L., A. 315, 328, 330, 349). Liefert beim Erwärmen mit Anilin Chinophthalon-mono-

anil (Ei., L., A. 315, 350). — $2C_{18}H_{13}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 278° (Ei., L., A. 315, 349).

β -Chinophthalin $C_{18}H_{13}ON_2$, Formel III auf S. 543, s. Syst. No. 3575.

Chinophthalon-monoanil $C_{24}H_{19}ON_2 = NC_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(N \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} C_6H_5$. B. Man kocht äquimolekulare Mengen Chinophthalon, Anilin und Aluminiumchlorid in Benzol (EIBNER, LANGE, A. 315, 347). Beim Erwärmen von Chinophthalin mit Anilin (Ei., L., A. 315, 350). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 232°. Sehr leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol (Ei., L.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure Chinophthalon und Anilin (Ei., L.). Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin Chinophthalon-monophenylhydrazon (Ei., HOFMANN, B. 37, 3019).

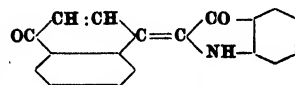
Chinophthalon-mono-phenylhydrazon $C_{24}H_{17}ON_2 =$

$NC_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} C_6H_5$. B. Aus α -Chinophthalin und Phenylhydrazin bei Wasserbadtemperatur (EIBNER, LANGE, A. 315, 349). Durch Erhitzen von Chinophthalon-monoanil mit überschüssigem Phenylhydrazin (Ei., HOFMANN, B. 37, 3019). — Dunkelrote Nadeln (aus Chloroform). F: 206°; gibt die Bülow'sche Reaktion mit konz. Schwefelsäure und Eisenchlorid (Ei., H.). Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 210° in Chinophthalon und p-Phenylendiamin gespalten (Ei., H.).

2-[2-Brom-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-Brom-2-[chinolyl-(2)]-indandion-(1.3), Bromchinophthalon $C_{18}H_{10}O_2NBr = NC_6H_5 \cdot BrC \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} C_6H_5$. B. Bei der Einw. von Brom auf Chinophthalon-Natrium in Chloroform (EIBNER, MERKEL, B. 37, 3008). Das Perbromid des bromwasserstoffsäuren Bromchinophthalons (s. u.) entsteht bei der Einw. von Brom auf Chinophthalon in Chloroform oder Eisessig (Ei., M., B. 35, 1657, 1661); es gibt bei Behandlung mit siedendem Wasser, kaltem Ammoniak oder Alkohol Bromchinophthalon (Ei., M., B. 35, 1658). — Gelbliche Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 179° (Ei., M., B. 35, 1661). — Wird beim Erhitzen mit schwefeliger Säure, Kalilauge, Ammoniak oder Alkohol unter Bildung von Chinophthalon entbromt (Ei., M., B. 35, 1661). — $C_{18}H_{10}O_2NBr + HBr + 2Br$. B. s. o. Entsteht ferner aus (nicht näher beschriebenen) Bromchinophthalon-hydrobromid durch Behandlung mit Brom in Chloroform (Ei., M., B. 35, 1659). Orangegelbe Prismen (aus Chloroform). F: 235° (Zers.); ziemlich schwer löslich in Chloroform; färbt sich beim Aufbewahren an der Luft rot unter Abgabe von Brom; geht beim Erhitzen auf 100° in Chinophthalon über; wird durch Alkohole, Aceton, Benzol und andere Lösungsmittel zersetzt (Ei., M., B. 35, 1657, 1658). — $C_{18}H_{10}O_2NBr + 5Br$ oder $C_{18}H_{10}O_2NBr + HBr + 4Br$. B. Aus Bromchinophthalon und Brom in Chloroform (Ei., M., B. 35, 1661). Rote Krystalle. Ist unbeständiger als die Verbindung $C_{18}H_{10}O_2NBr + HBr + 2Br$. Färbt sich beim Erhitzen auf 100° erst rot, dann gelb unter Bildung von Bromchinophthalon und Chinophthalon.

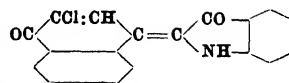
2-[2-Nitro-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-Nitro-2-[chinolyl-(2)]-indandion-(1.3), Nitrochinophthalon $C_{18}H_{10}O_4N_2 = NC_6H_5 \cdot (O_2N)C \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} C_6H_5$. B. Beim Einleiten von rohen nitrosen Gasen (aus Arsentrioxid + Salpetersäure) in eine Lösung von Chinophthalon in Eisessig in der Kälte (EIBNER, LANGE, A. 315, 342). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. — Liefert beim Kochen mit verd. Säuren und Alkalien Chinophthalon.

3. **[Naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indolignon¹⁾** $C_{18}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben [Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo bei der Einw. von Isatinchlorid (S. 302) auf α -Naphthol in Gegenwart von Phosphoroxchlorid in Benzol (BEDZIK, FRIEDLAENDER, M. 29, 379). — Dunkelviolette Prismen (aus Eisessig). Löslich in Benzolkohlenwasserstoffen, Chloroform und Äther mit carminroter, in Eisessig mit violetter Farbe; die essigsaure oder alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Salzsäure blau; löslich in Soda-Lösung mit gelbgrüner Farbe, durch Säuren wieder färbbar (B., F., M. 29, 380). — Liefert beim Kochen mit 20%iger Natronlauge 4-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 146) (B., F., M. 30, 285). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht ein in Nadeln (aus Eisessig) kristallisierendes Acetylderivat, das von heisser alkoholischer Salzsäure leicht verseift wird (B., F., M. 29, 380).

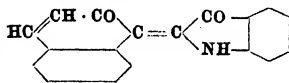


¹⁾ Zur Nomenklatur der Indigoide und Indolignone vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 41, 773; Fr., B. 42, 1058.

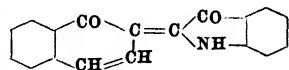
[3 - Chlor - naphthalin - (1)] - [indol - (2)] - indolignon $C_{18}H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Isatinchlorid auf 2-Chlor-naphthol-(1) (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, *M.* 29, 380). — Dunkle, messingglänzende Prismen (aus Eisessig) (B., F., *M.* 29, 380). — Gibt beim Kochen mit 20%iger Natronlauge Anthranilsäure und 3-Chlor-4-oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 147) (B., F., *M.* 30, 285).



4. [Naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indigo $C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Isatinchlorid (S. 302) und β -Naphthol in Gegenwart von Phosphoroxychlorid in Benzol (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, *M.* 29, 381). — Schwarze violette Nadeln (aus Xylol). In den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit trüb grünstichig-blauer Farbe in der Hitze reichlich löslich; die Lösungen in verdünnten heißen Mineralsäuren, in konz. Schwefelsäure sowie in verdünnter heißer Soda-Lösung werden rasch zersetzt (B., F.). — Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Natronlauge 2-Oxy-naphthaldehyd-(1) (Bd. VIII, S. 143) und Anthranilsäure (B., F.; F., *B.* 41, 1038; KALLE & Co., D. R. P. 209910; *Frdl.* 9, 159; *C.* 1909 I, 1916).

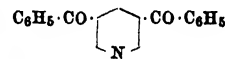


5. [Naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_{18}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben [Naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indolignon bei der Einw. von Isatinchlorid (S. 302) auf α -Naphthol in Gegenwart von Phosphoroxychlorid in Benzol (FRIEDLAENDER, *B.* 41, 775; BEZDZIK, F., *M.* 29, 378). Beim Erwärmen von Isatin- α -anil (S. 439) und α -Naphthol mit Acetanhydrid auf dem Wasserbad (B., F., *M.* 29, 379). — Kupferglänzende Prismen oder Nadeln (aus Xylol). F: ca. 240°; verwandelt sich bei höherem Erhitzen in einen rotvioletten Dampf und sublimiert in Nadeln (F.). Löslich in Benzolkohlenwasserstoffen, Äther und Chloroform mit blauer Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit grünstichigblauer Farbe, die beim Erwärmen oder nach Zusatz von rauchender Schwefelsäure unter Sulfurierung in Rotviolett übergeht (F., *B.* 41, 775). Absorptionsspektrum in Chloroform: EDER, *B.* 41, 777. — Gibt beim Kochen mit 10%iger Natronlauge 1-Oxy-naphthaldehyd-(2) (Bd. VIII, S. 148) und Anthranilsäure (B., F., *M.* 29, 383; 30, 278; F., *B.* 41, 1037; KALLE & Co., D. R. P. 209910; *C.* 1909 I, 1916; *Frdl.* 9, 159).

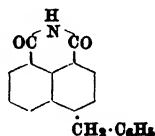


3. Dioxo-Verbindungen $C_{19}H_{13}O_2N$.

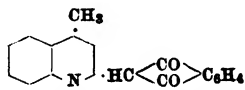
1. 3,5 - Dibenzoyl - pyridin, β,β' - Dibenzoyl - pyridin $C_{19}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten beim Kochen von 1,3,5-Dibenzoyl-pyridin (Bd. XX, S. 502) mit Kaliumdichromat und ca. 25 vol.-%iger Schwefelsäure (RÜGHEIMER, *B.* 25, 2426; *A.* 280, 48). Bei der trocknen Destillation des Silbersalzes des 3,5-Bis-[4-carboxy-benzoyl]-pyridins (R., HERZFELD, *A.* 280, 69). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°; leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Äther und in heißem Wasser; löslich in heißer verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, ziemlich leicht löslich in konz. Salzsäure (R., *B.* 25, 2427; *A.* 280, 49). — $2C_{19}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 175—176° (R., *B.* 25, 2427; R., H., *A.* 280, 70).



2. [4 - Benzyl - naphthalin - dicarbonsäure - (1,8)] - imid, [4-Benzyl - naphthalsäure] - imid $C_{19}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DZIEWOŃSKI, RYCHLIK, *B.* 58 [1925], 2240. — B. Durch 2-stündiges Erhitzen von [4-Benzyl-naphthalsäure]-anhydrid (Bd. XVII, S. 542) mit konz. Ammoniak auf dem Wasserbad (DZIEWOŃSKI, DOTTA, *Bl.* [3] 31, 378). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 227° (Dz., Do.).



3. 4-Methyl-2-[1,3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-[4-Methyl-chinolytl-(2)]-indandion-(1,3), α,γ -Diketo- β -[4-methyl-chinolytl-(2)]-hydrinden, γ -Methyl-chinophthalon $C_{19}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel (über desmotrope Formen vgl. bei Chinophthalon, S. 542). B. Beim Erhitzen von 2,4-Dimethyl-chinolin (Bd. XX, S. 407) mit Phthalsäureanhydrid und etwas Zinkchlorid (BEYER, *J. pr.* [2] 33, 407; KOENIGS, MENGEL, *B.* 37, 1333). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 237—238° (B.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Chloroform und Aceton (B.). — Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) Phthalsäure und 4-Methyl-chinolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3258) (K., ME.).



4. **6-Methyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-[6-Methyl-chinolyt-(2)]-indandion-(1.3), α,γ -Diketo- β -[6-methyl-chinolyt-(2)]-hydrinden, p-Methyl-chinophthalon** $C_{19}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel (über desmotrope Formen vgl. bei Chinophthalon, S. 542). Zur Konstitution vgl. EIBNER, MERKEL, B. 37, 3006. — B. Beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-chinolin (Bd. XX, S. 408) mit Phthalsäureanhydrid auf 200° (JACOBSEN, REIMER, B. 16, 2603; EL, SIMON, B. 34, 2306). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 233° (EL, HOFMANN, B. 37, 3017). Sublimierbar; sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol und Aceton, in Alkohol und Eisessig beträchtlich schwerer löslich als Chinophthalon (EL, S.), unlöslich in Wasser (J., R.); löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe; liefert mit Alkoholaten, schwieriger mit wäbr. Alkalien, rote Salze (EL, S.). — 1 Mol p-Methyl-chinophthalon liefert mit 2 At.-Gew. Brom in Eisessig Brom-p-methyl-chinophthalon, mit Brom in Chloroform wurde ein Perbromid des Brom-p-methyl-chinophthalon-hydrobromids erhalten (EL, M., B. 35, 1662; vgl. EL, M., B. 35, 1656). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Lösung in Eisessig entsteht ein Produkt, das beim Umkrystallisieren aus Alkohol reines Nitro-p-methyl-chinophthalon liefert (EL, S.). — Färbt Wolle und Seide ähnlich wie Chinophthalon (J., R.). — $C_{19}H_{15}O_3N + HBr$. Ziegelrote Nadeln. Geht bei der Behandlung mit Wasser und Alkohol in das freie Phthalon über (EL, S.).

p-Methyl-isochinophthalon $C_{19}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel, s. Syst. No. 4286.

p-Methyl-chinophthalon-monoimid, p-Methyl- α -chinophthalin $C_{19}H_{14}ON_2 = NC_6H_5(CH_3) \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C(NH) \end{smallmatrix} C_6H_5$. B. Bei 2-tägigem Erhitzen von p-Methyl-chinophthalon (s. o.) mit alkoh. Ammoniak auf ca. 200° (EIBNER, SIMON, B. 34, 2309). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). F: $270-271^\circ$. Leicht löslich in warmem Chloroform und Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Äther; leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in p-Methyl-chinophthalon, beim Erhitzen mit Anilin in dessen Monoanil über.

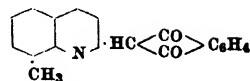
p-Methyl- β -chinophthalin $C_{19}H_{14}ON_2 = NC_6H_5(CH_3) \cdot CH = C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown HN \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \\ CO \end{smallmatrix} C_6H_5$ s. Syst. No. 3575.

p-Methyl-chinophthalon-monoanil $C_{25}H_{18}ON_2 = NC_6H_5(CH_3) \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C(N \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} C_6H_5$. B. Aus p-Methyl-chinophthalon (s. o.) und Anilin in Benzol bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart von Aluminiumchlorid (EIBNER, SIMON, B. 34, 2309). Aus p-Methyl- α -chinophthalin beim Erhitzen mit Anilin (EL, S., B. 34, 2310). — Granatrote Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 233° . Leicht löslich in Chloroform, sehr schwer in Alkohol. Wird durch verd. Salzsäure sehr leicht in Anilin und das Phthalon gespalten.

6-Methyl-2-[2-brom-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-Brom-2-[6-methyl-chinolyt-(2)]-indandion-(1.3), Brom-p-methyl-chinophthalon $C_{19}H_{14}O_2NBr = NC_6H_5(CH_3) \cdot BrC \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_5$. B. Bei der Einw. von 2 At.-Gew. Brom auf 1 Mol p-Methyl-chinophthalon in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur (EIBNER, SIMON, B. 34, 2306). Aus p-Methyl-chinophthalon bei Einw. von 3 At.-Gew. Brom in Chloroform und Behandlung der entstandenen Verbindung (F: $233-234^\circ$; Zers.) mit siedendem Wasser oder kaltem Alkohol (EL, S., B. 34, 2307; vgl. EL, MERKEL, B. 35, 1656). — Gelbliche Prismen (aus Benzol + Petroläther). F: $159-160^\circ$; sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in Petroläther (EL, S.). — Geht beim Kochen mit Alkohol langsam in p-Methyl-chinophthalon über; auf Zusatz von Natronlauge zur Lösung in Alkohol erhält man das Natriumsalz des p-Methyl-chinophthalons (EL, S.).

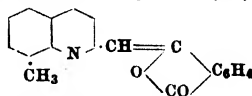
6-Methyl-2-[2-nitro-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-Nitro-2-[6-methyl-chinolyt-(2)]-indandion-(1.3), Nitro-p-methyl-chinophthalon $C_{19}H_{14}O_4N_2 = NC_6H_5(CH_3) \cdot (NO_2)C \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} C_6H_5$. B. Man leitet nitrose Gase in eine Lösung von p-Methyl-chinophthalon in Eisessig und krystallisiert das mit Wasser gefällte Reaktionsprodukt aus Alkohol um (EIBNER, SIMON, B. 34, 2308). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 132° .

5. *8-Methyl-2-[1,3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-[8-Methyl-chinoly-(2)]-indandion-(1,3), α,γ -Diketo- β -[8-methyl-chinoly-(2)]-hydrinden, o-Methyl-chinophthalon* $C_{19}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel



(über desmotrope Formen vgl. bei Chinophthalon, S. 542). *B.* Beim Erhitzen von 2,8-Dimethyl-chinolin mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180–190° (GAEBELÉ, *B.* 36, 3917). Bei der Einw. von Natriumäthylat auf o-Methyl-isochinophthalon (Syst. No. 4286) (EIBNER, HOFMANN, *B.* 37, 3017). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). *F.*: 279° (El., H.), 276,5–277° (G.). — Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht das Perbromid des bromwasserstoffsäuren Brom-o-methyl-chinophthalons (G.). Gibt beim Erhitzen mit Methylamin in Alkohol auf 200° o-Methyl-chinophthalon-monomethylimid (G.).

o-Methyl-isochinophthalon $C_{19}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel, s. Syst. No. 4286.



o-Methyl-chinophthalon-mono-methylimid $C_{20}H_{15}ON_2$ = $NC_6H_5(CH_3) \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C(N \cdot CH_3) \\ \diagup \end{array} C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von o-Methyl-chinophthalon mit alkoh. Methylamin auf 200° (GAEBELÉ, *B.* 36, 3919). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Methanol). *F.*: 205°.

o-Methyl-chinophthalon-mono-äthylimid $C_{21}H_{17}ON_2$ = $NC_6H_5(CH_3) \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C(N \cdot C_2H_5) \\ \diagup \end{array} C_6H_5$. *B.* Aus o-Methyl-chinophthalon und Äthylamin analog der vorhergehenden Verbindung (G., *B.* 36, 3919). — Orangerote Nadeln. *F.*: 198°.

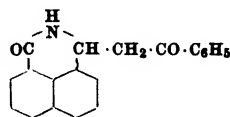
o-Methyl-chinophthalon-mono-butylimid $C_{23}H_{21}ON_2$ = $NC_6H_5(CH_3) \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C(N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \\ \diagup \end{array} C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von o-Methyl-chinophthalon und Butylamin auf 180° (G., *B.* 36, 3919). — Rote Nadeln (aus Alkohol + Methanol). *F.*: 178°.

o-Methyl-chinophthalon-mono-benzylimid $C_{26}H_{25}ON_2$ = $NC_6H_5(CH_3) \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C(N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \\ \diagup \end{array} C_6H_5$. *B.* Aus o-Methyl-chinophthalon und Benzylamin analog der vorhergehenden Verbindung (G., *B.* 36, 3919). — Ziegelrote Nadeln. *F.*: 208°.

8-Methyl-2-[2-brom-1,3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-Brom-2-[8-methyl-chinoly-(2)]-indandion-(1,3), Brom-o-methyl-chinophthalon $C_{19}H_{12}O_2NBr$ = $NC_6H_5(CH_3) \cdot BrC \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \diagdown C \\ \diagup \end{array} C_6H_5$. *B.* Man versetzt o-Methyl-chinophthalon mit Brom in Chloroform und behandelt das entstandene Perbromid des bromwasserstoffsäuren Brom-o-methyl-chinophthalons (s. u.) mit kaltem Alkohol (GAEBELÉ, *B.* 36, 3914, 3918). — Wird beim Erhitzen auf 160° glasig und gelblich, bräunt sich bei weiterem Erhitzen und schmilzt bei 213–215° (G., *B.* 36, 3914; vgl. EIBNER, HOFMANN, *B.* 37, 3026). — $C_{19}H_{12}O_2NBr + HBr + 2Br$. Rote Krystalle. Färbt sich beim Erhitzen gelb und geht ebenso wie bei längerer Einw. von Alkohol in o-Methyl-chinophthalon über.

4. Dioxo-Verbindungen $C_{20}H_{15}O_2N$.

1. *3-Phenacyl-naphthalimidin* $C_{20}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von 3-Phenacylnaphthalid (Bd. XVII, S. 543) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (ZINKE, *M.* 22, 835). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther und heißem Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die allmählich in Rot übergeht (Z., *M.* 22, 835). — Liefert beim Kochen mit Säuren und Alkalien (Z., *M.* 22, 837) oder beim Erwärmen mit Methyljodid (Z., *M.* 22, 837) eine gelbe, isomere Verbindung (s. u.).



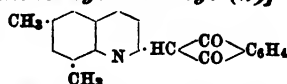
Verbindung $C_{20}H_{15}O_2N$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Naphthalin bestimmt (Z., *M.* 22, 836). — *B.* Aus 3-Phenacylnaphthalimidin beim Kochen mit Salzsäure, bei kurzem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (Z., *M.* 22, 837) sowie beim Erwärmen mit Methyljodid (Z., *M.* 22, 837), am besten beim Kochen mit alkoh. Salzsäure (WŁOCZOWSKI, *M.* 26, 762). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 212° (Z.; W.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol auch in der Wärme, löslich in konz. Schwefelsäure mit violettstichiger Farbe (Z., *M.* 22, 838). — Zersetzt sich bei anhaltendem Kochen mit Kalilauge unter Abspaltung von Acetophenon (Z., *M.* 22, 838).

3-Phenacyl-naphthalimidin-oxim $C_{20}H_{16}O_2N_2 = HNC_{15}H_7(O) \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_5$.
 B. Aus 3-Phenacyl-naphthalimidin und Hydroxylamin-hydrochlorid in Alkohol (ZINK, *M.* 22, 839). — Kristalle (aus Alkohol). F: 208°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser. — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure die Oximinogruppe leicht ab.

2-Methyl-3-phenacyl-naphthalimidin $C_{22}H_{18}O_2N = CH_3 \cdot NC_{15}H_7(O) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.
 B. Aus 3-Phenacyl-naphthalid (Bd. XVII, S. 543) und Methylamin in Wasser (ZINK, *M.* 23, 837). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 95–100°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Methanol und Benzol. Wird von Laugen und alkoh. Salzsäure auch bei Siedehitze nicht verändert.

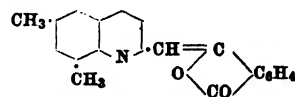
2-Acetyl-3-phenacyl-naphthalimidin $C_{22}H_{18}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NC_{15}H_7(O) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.
 B. Aus 3-Phenacyl-naphthalimidin und Acetanhydrid in der Siedehitze (ZINK, *M.* 23, 838). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in organischen Lösungsmitteln.

2. 6.8-Dimethyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-[6.8-Dimethyl-chinolyt-(2)]-indandion-(1.3), α,γ -Diketo- β -[6.8-dimethyl-chinolyt-(2)]-hydrinden, o,p-Dimethyl-chinophthalon $C_{20}H_{16}O_2N$,
 s. nebenstehende Formel (über desmotrope Formen vgl. bei Chinophthalon, S. 542). Zur Konstitution vgl. EIBNER, MERKEL, *B.* 37, 3009. — B. Beim Erhitzen von 2.6.8-Trimethyl-chinolin (Bd. XX, S. 415) mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 140–150° (PANAJOTOW, *B.* 28, 1511), neben o,p-Dimethyl-isochinophthalon (Syst. No. 4286) (EIBNER, D.R.P. 158761; C. 1908 I, 910; *Frädl.* 8, 529). Bei der Einw. von Natrium-äthylat auf o,p-Dimethyl-isochinophthalon und Behandlung des entstandenen Natriumsalzes mit kochendem Wasser (El.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 282° (P.), 290° (EIBNER, HOFMANN, *B.* 37, 3017). Leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther (P.). — Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in der Wärme entsteht 6.8-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3259) (P.). Liefert bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure auf 130–140° erhält man o,p-Dimethyl-chinophthalon-sulfonsäure (Syst. No. 3381) (P.).



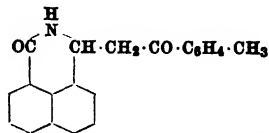
o,p-Dimethyl-isochinophthalon $C_{20}H_{16}O_2N$, s. nebenstehende Formel, s. Syst. No. 4286.

x-Nitro-{6.8-dimethyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin}, x-Nitro-{2-[6.8-dimethyl-chinolyt-(2)]-indandion-(1.3)}, Nitro-o,p-dimethyl-chinophthalon $C_{20}H_{15}O_2N_2 = O_2N \cdot C_{20}H_{14}O_2N$.
 B. Man löst o,p-Dimethyl-chinophthalon in einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (P., *B.* 28, 1512). — Amorphe Flocken. Unlöslich in Wasser und verd. Alkohol.

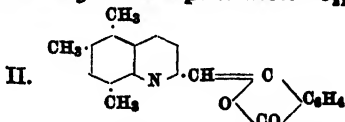
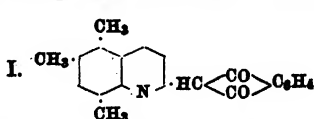


5. Dioxo-Verbindungen $C_{21}H_{17}O_2N$.

1. 3-m-Tolacyl-naphthalimidin $C_{21}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei mehrtägigem Schütteln von [Naphthalidyl-(3)-methyl]-m-tolyl-keton (Bd. XVII, S. 543) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (WIECHOWSKI, *M.* 26, 756). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152–154°. Unlöslich in Kalilauge, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Beim Erwärmen mit Kalilauge oder mit Salzsäure erfolgt teilweise Umwandlung in eine gelbe, isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 234° (Zers.), die beim Kochen mit Kalilauge oder Salzsäure weiter zersetzt wird.



2. 5.6.8-Trimethyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-[5.6.8-Trimethyl-chinolyt-(2)]-indandion-(1.3), α,γ -Diketo- β -[5.6.8-trimethyl-chinolyt-(2)]-hydrinden, o,p-ana-Trimethyl-chinophthalon $C_{21}H_{17}O_2N$,



Formel I (über desmotrope Formen vgl. bei Chinophthalon, S. 542). B. Neben o,p-ana-Trimethyl-isochinophthalon (Syst. No. 4286) beim Erhitzen von 2.5.6.8-Tetramethyl-chinolin

(Bd. XX, S. 419) mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (EIBNER, D.R.P. 158761; C. 1905 I, 910; *Frdl.* 8, 529). Bei der Einw. von Natriumalkoholat auf o.p.ana-Trimethyl-isochinophthalon und nachfolgenden Behandlung des entstandenen Natriumsalzes mit siedendem Wasser (Er.). — Gelbe Nadeln. F: 284° (Er., HOFMANN, B. 37, 3017), 294° (Er.). Sehr schwer löslich in heißem Chloroform und Alkohol (Er.).

o.p.ana-Trimethyl-isochinophthalon $C_{21}H_{17}O_2N$, Formel II auf S. 548, s. Syst. No. 4286.

13. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_2N$.

1. 2-Phenyl-6-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-pyridin, 2-[6-Phenyl-pyridyl-(2)]-indandion-(1.3), α,γ -Diketo- β -[6-phenyl-pyridyl-(2)]-hydrinden, α' -Phenyl- α -pyrophthalon $C_{20}H_{13}O_2N$, s.

nebenstehende Formel (über desmotrope Formen vgl. bei Chino-phthalon, S. 542). B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-6-phenyl-pyridin mit Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Zinkchlorid auf 200° (GAEBELÉ, B. 36, 3919). — Goldgelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 263°. — Wird von Zinkstaub in siedendem Eisessig zu 1-Oxy-2-[6-phenyl-pyridyl-(2)]-hydrinden (S. 154) reduziert. Gibt beim Versetzen mit Brom in Chloroform und Behandeln des entstandenen Perbromids mit kaltem Alkohol 2-Phenyl-6-[2-brom-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-pyridin.

Monoimid $C_{20}H_{14}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C:NH \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5(C_6H_5)N$. B. Beim Erhitzen von α' -Phenyl- α -pyrophthalon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 200° (GAEBELÉ, B. 36, 3922). — Rote Blättchen (aus Alkohol). F: oberhalb 307°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

Mono-äthylimid $C_{22}H_{18}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C:N \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5(C_6H_5)N$. B. Beim Erhitzen von α' -Phenyl- α -pyrophthalon mit alkoh. Äthylamin-Lösung im Rohr auf 180° (GAEBELÉ, B. 36, 3922). — Dunkelrote Nadeln (aus Chloroform + Methanol). F: 194°. — $2C_{22}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotes Krystallpulver. F: 225° (Zers.).

Mono-butylimid $C_{24}H_{22}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C:N \cdot C_4H_9 \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5(C_6H_5)N$. B. Beim Erhitzen von α' -Phenyl- α -pyrophthalon mit Butylamin im Rohr auf 180° (GAEBELÉ, B. 36, 3923). — Rote Nadeln (aus Chloroform + Methanol). F: 168°. — $2C_{24}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 194°.

Mono-benzylimid $C_{27}H_{20}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C:N \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5(C_6H_5)N$. B. Beim Erhitzen von α' -Phenyl- α -pyrophthalon mit Benzylamin auf 200° (GAEBELÉ, B. 36, 3923). — Rote Nadeln. F: 211°.

Mono-[2.4.6-trimethyl-anil] $C_{29}H_{24}ON_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown C:N \cdot C_6H_3(CH_3)_3 \end{smallmatrix} CH \cdot C_6H_5(C_6H_5)N$. B. Aus α' -Phenyl- α -pyrophthalon und 2.4.6-Trimethyl-anilin bei 250° (GAEBELÉ, B. 36, 3923). — Granatrote Krystalle. F: 230°.

2-Phenyl-6-[2-brom-1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-pyridin, 2-Brom-2-[6-phenyl-pyridyl-(2)]-indandion-(1.3), Brom- α' -phenyl- α -pyrophthalon $C_{20}H_{11}O_2NBr = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix} CBr \cdot C_6H_5(C_6H_5)N$. B. Man versetzt α' -Phenyl- α -pyrophthalon mit Brom in Chloroform und behandelt das entstandene Perbromid (s. u.) mit kaltem Alkohol (GAEBELÉ, B. 36, 3920). — Gelblich. F: 131°. — Gibt bei längerer Einw. von Alkohol α' -Phenyl- α -pyrophthalon. — $C_{20}H_{11}O_2NBr + HBr + 2Br$. Gelbe Blättchen. F: 237°. Geht beim Erhitzen auf 110° in α' -Phenyl- α -pyrophthalon über.

2. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{17}O_2N$.

1. 2.5-Dicinnamoyl-pyrrol $C_{22}H_{17}O_2N =$

$$\begin{array}{c} HC \\ | \\ HC-CH \end{array}$$

 $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot NH \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$. B. Bei kurzem Kochen von 2.5-Diacetyl-pyrrol (S. 423) mit Benzaldehyd in alkal. Lösung (CIAMICIAN, DENNSTEDT, G. 15, 21; B. 17, 2954). — Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). F: 238–240°. Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunkts unter Entwicklung von Benzaldehyd. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig; löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe.

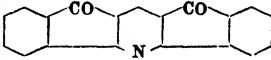
2. **3.5-Dioxo-2.4.4-triphenyl-pyrrolidin**, α,α,γ -**Triphenyl-tetramsdure**
 $C_{28}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} (C_6H_5)_2C \text{---} CO \\ | \\ OC \text{---} NH \text{---} CH \text{---} C_6H_5 \end{array}$. B. Bei der Oxydation von 2.4.4-Triphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) (S. 362) mit Chromtrioxyd in Eisessig unter Kühlung (JAPP, TINGLE, *Soc.* 71, 1146). — Stark doppelbrechende Rhomboeder (aus Essigester und Petroläther). F: 168°. Unlöslich in Alkalicarbonat-Lösungen. — Zersetzt sich beim Kochen mit konz. Kalilauge unter Bildung von Benzilsäure und Benzoesäure.

3. **1.3-Dioxo-4.4-dibenzyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin**, α,α -**Dibenzyl-homophthalsäure-imid** $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO \\ \diagdown CO \text{---} NH \end{array}$. B. Beim Kochen von Homophthalsäureimid-natrium mit Benzylchlorid in verd. Alkohol (PULVERMACHER, *B.* 20, 2496). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 174°. Unlöslich in Alkalilauge. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 300° [α,α -Dibenzyl-homophthalsäure]-anhydrid (Bd. XVII, S. 545).

α,α -Dibenzyl-homophthalsäure-benzylimid $C_{30}H_{25}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \cdot CO \\ \diagdown CO \text{---} N \text{---} CH_2 \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Beim Kochen von N-Benzyl-homophthalimid oder von α,α -Dibenzyl-homophthalsäure-imid mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge (PULVERMACHER, *B.* 20, 2498). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 109°.

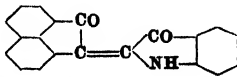
4. **2.4-Dimethyl-3.5-dicinnamoyl-pyrrol** $C_{24}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot C \text{---} C \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-3.5-diacetyl-pyrrol mit Benzaldehyd und 30%iger Kalilauge (ZANETTI, *G.* 23 II, 302). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 215—216°.

14. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_2N$.

1. **3'3''-Dioxo-[diindeno-1'2':2.3;2''1'':5.6-pyridin]¹⁾**, **2,3(CO);5(CO).6-Dibenzoylen-pyridin** $C_{21}H_{15}O_2N$,  s. nebenstehende Formel. B. Bei 3-wöchigem Aufbewahren von Methenyl-bis-[indandion-(1.3)] (Bd. VII, S. 901) mit Ammoniak (D: 0.95), neben anderen Produkten (ERRERA, *G.* 33 I, 424). Beim Erhitzen von γ -Oxo- α -[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]- α -butylen- β -carbonsäure-äthylester (Bd. X, S. 879) mit Ammoniumacetat und Essigsäure (E., CASARDI, *G.* 35 I, 3). — Krystallisiert aus Pyridin in goldgelben Nadeln, die sich in der Mutterlauge in gelbbraune, prismatische Krystalle umwandeln. F: 256°; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol (E.). — Wird beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1.68) und rotem Phosphor im Rohr auf ca. 170° zu [Diindeno-1'2':2.3;2''1'':5.6-pyridin] (Bd. XX, S. 520) reduziert (E.). Beim Kochen mit Zinkpulver in Essigsäure bildet sich 3'3''-Dioxy-[diindeno-1'2':2.3;2''1'':5.6-pyridin] (S. 193) (E.).

Dioxim $C_{19}H_{11}O_2N_2 = NC_{19}H_{11}(:N \cdot OH)_2$. B. Aus der vorangehenden Verbindung und Hydroxylamin in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (ERRERA, *G.* 33 I, 425). — Gelbes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln, löslich in Alkalien.

Bis-oximbenzoat $C_{23}H_{15}O_4N_2 = NC_{19}H_{11}(:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: ca. 250° (Zers.) (ERRERA, *G.* 33 II, 160). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2. **[Acenaphthen-(1)]-[indol-(2)]-indigo²⁾** $C_{20}H_{11}O_2N$,  s. nebenstehende Formel. B. Aus Indoxyl und Acenaphthenchinon beim Erwärmen mit Natriumcarbonat-Lösung (GROB, *B.* 41, 3332), mit Natriumcarbonat oder Piperidin in verd. Alkohol (Basler Chem. Fabr., D.R.P. 206647; *C.* 1909 I, 1210; *Frdl.* 9, 609) oder mit Eisessig (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, *M.* 29, 385). — Kupferglänzende Nadeln (aus Xylol oder Eisessig), violette Krystalle (aus

¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

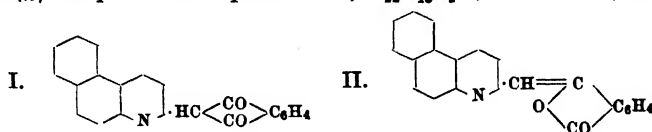
²⁾ Zur Nomenklatur der Indigoide und Indolignone vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, *B.* 41, 773; *Fz.*, *B.* 42, 1058.

Benzol). Gibt beim Erhitzen unter Schmelzen und geringer Zersetzung einen rötlich-orangerfarbenen Dampf (Bz., Fr.). Sehr schwer löslich in Äther, Ligroin und Alkohol, leichter in heißem Chloroform, Eisessig und Benzolkohlenwasserstoffen mit rotvioletter Farbe (Bz., Fr.). — Liefert mit Brom in Nitrobenzol ein grünes Produkt, das beim Erhitzen mit Nitrobenzol unter Entwicklung von Bromwasserstoff in ein krystallinisches, braunviolettetes Bromderivat (Küpfenfarbstoff) übergeht (G.; Basler Ch. F., D.R.P. 198510; C. 1908 I, 1996; *Frdl.* 9, 613). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (G.), die beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfonsäure in Blau übergeht (Bz., Fr.). Färbt Baumwolle aus der violetten Natriumhydrosulfit-Küpe violett (G.; Basler Ch. F., D.R.P. 206647).

15. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_2N$.

1. Dioxo-Verbindungen $C_{22}H_{13}O_2N$.

1. 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-5.6-benzo-chinolin, 2-[5.6-Benzochinolytl-(2)]-indandion-(1.3), α,γ -Diketo- β -[5.6-benzo-chinolytl-(2)]-hydrinden („ β -Naphthochinophthalon“) $C_{22}H_{13}O_2N$, Formel I (über desmotrope

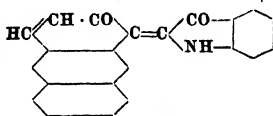


Formen vgl. bei Chinophthalon, S. 542). B. Beim Erhitzen von 5.6-Benzo-chinaldin mit Phthalsäureanhydrid, neben anderen Produkten (EIBNER, D.R.P. 158761; C. 1905 I, 910; *Frdl.* 8, 529). Beim Behandeln von „ β -Naphthoisoquinophthalon“ (Syst. No. 4289) mit Natriumäthylat-Lösung auf dem Wasserbad und Zerlegen der erhaltenen Natriumverbindung mit siedendem Wasser (EL.; EL., HOFMANN, B. 37, 3017). — Goldgelbe Nadeln. F: 326°. Sehr schwer löslich in heißem Chloroform und Alkohol.

„ β -Naphthoisoquinophthalon“ $C_{22}H_{13}O_2N$, Formel II, s. Syst. No. 4289.

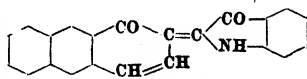
2. [Anthracen-(1)]-[Indol-(2)]-indigo¹⁾ $C_{22}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus β -Anthrol und Isatin- α -anil

durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, M. 30, 874). — Kupferrotglänzende, dunkelblaue Nadeln (aus Xylol). Sublimiert beim Erhitzen unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Äther, Alkohol und Ligroin, leichter in heißem Chloroform und Xylol mit grünblauer Farbe. Absorptionsspektrum in Acetyltetrachlorid-Lösung: B., Fr. Die dunkelgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen rotviolett. — Spaltet sich beim Erwärmen mit 30%iger Natronlauge in Anthrol-(2)-aldehyd-(1) und Anthranilsäure.



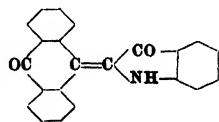
3. [Anthracen-(2)]-[Indol-(2)]-indigo¹⁾ $C_{22}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus α -Anthrol und Isatin- α -anil

durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, M. 30, 873). — Bronzeschimmernde, dunkelblaue Nadeln (aus Xylol). Schmilzt bei hoher Temperatur und sublimiert unter starker Zersetzung. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Xylol, Eisessig und Chloroform mit blauer Farbe. Absorptionsspektrum in Acetyltetrachlorid-Lösung: B., Fr. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe, die beim Erhitzen unter Bildung einer Sulfonsäure in Blau umschlägt. Ist beständig gegen kochende 40%ige Natronlauge. — Färbt aus orangeroter Natriumhydrosulfit-Küpe Textilfasern blau.



4. [Anthracen-(9)]-[Indol-(2)]-indolignon $C_{22}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Anthron mit

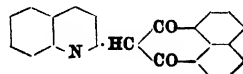
Isatinchlorid in Benzol auf 65° (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, M. 30, 876; Fr., B. 42, 1061; KATLE & Co., D.R.P. 193272, C. 1908 I, 576; *Frdl.* 9, 606). — Braunrote, im durchfallenden Licht rubinrote Tafeln (aus Solventnaphtha). In der Hitze löslich in Alkohol und Eisessig



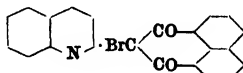
¹⁾ Zur Nomenklatur der Indigoide und Indolignone vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 41, 778; Fr., B. 42, 1058.

mit blaustichigroter, in Benzol und Chloroform mit orangeroter Farbe, schwer löslich in Äther und Ligroin (B., Fr.; Fr.). Absorptionsspektrum: B., Fr. — Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist gelbstichigolivfarben und zersetzt sich beim Erhitzen; wird durch Salzsäure in heißem Eisessig angegriffen; löslich in siedender 10%iger Natronlauge unter Zersetzung mit brauner Farbe (B., Fr.; Fr.).

5. 2-[Chinolyl-(2)]-perinaphthindandion-(1,3), Chinonaphthalon $C_{22}H_{13}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Naphthalsäureanhydrid (Bd. XVII, S. 521) mit Chinaldin in Gegenwart von sehr wenig geschmolzenem Zinkchlorid auf 210° (EIBNER, B. 37, 3611; Er., LÖBERING, B. 39, 2216). Reinigung über die Natriumverbindung: Er., L. — Grünstichiggelbe Nadeln. F: 261°; leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Alkohol, Benzol, Petroläther und Ligroin (Er., L.). — Wird von Kaliumpermanganat nur schwer angegriffen (Er., L.). — $NaC_{22}H_{13}O_2N$. Gelbrote Nadeln (Er., L.).



3-Brom-2-[chinolyl-(2)]-perinaphthindandion-(1,3), Bromchinonaphthalon $C_{22}H_{11}O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. — $C_{22}H_{11}O_2NBr + HBr + 2Br(?)$. B. Aus Chinonaphthalon und Brom in Chloroform bei 50–60° (EIBNER, LÖBERING, B. 39, 2216). Orangegelbe Blättchen. Schmilzt bei 239° unter Bromabgabe. Liefert mit Wasser, Alkohol oder Ammoniak Chinonaphthalon zurück. — $C_{22}H_{11}O_2NBr + HBr + 4Br(?)$. B. Aus Chinonaphthalon und Brom in Chloroform anfangs in der Kälte, dann bei 40° (Er., L.). Rotbraune, violettstimmende Prismen. Wird beim Aufbewahren über Kalk oder durch Einwirkung von Alkohol oder Wasser zersetzt.

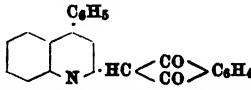


2. 2-Methyl-4.6-diphenyl-5-acetyl-3-benzoyl-1.4-dihydro-pyridin

$C_{27}H_{23}O_2N = \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} - NH - \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot CH_3 \end{matrix}$. B. Beim Erhitzen von α -Benzal- α -benzoyl-aceton mit Benzoylacetone-imid auf 125° (KNOEVENAGEL, B. 36, 2188). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 222°. In der Kälte leicht löslich in Eisessig und Chloroform, schwer in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

16. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-33}O_2N$.

4-Phenyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-chinolin, 2-[4-Phenyl-chinolyl-(2)]-indandion-(1,3), α,γ -Diketo- β -[4-phenyl-chinolyl-(2)]-hydrinden, γ -Phenyl-chinophthalon $C_{26}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel (über desmotrope Formen vgl. bei Chinophthalon, S. 542). B. Beim Erhitzen von 2-Methyl-4-phenyl-chinolin mit Phthalsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 150–160° (GEIGY, KÖNIGS, B. 18, 2407; K., NEF, B. 19, 2428). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 270°; sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser, etwas leichter in Benzol und Eisessig; sehr schwer löslich in verd. Säuren und Alkalien (G., K.). — Wird von Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad zu 4-Phenyl-chinolin-carbonsäure-(2) oxydiert (K., N.).

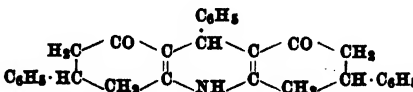


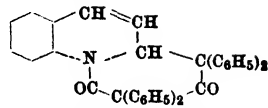
17. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-35}O_2N$.

1.8-Dioxo-3.6.9-triphenyl-dekahydro-

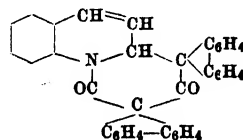
acridin $C_{31}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erhitzen von 1.8-Dioxo-3.6.9-triphenyl-oktahydroxanthen (Bd. XVII, S. 550) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (VORLÄNDER, STRAUSS, A. 309, 382). — Krystalle (aus Alkohol). Löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther; löslich in siedendem Eisessig mit roter Farbe und grüner Fluorescenz.



18. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-47}O_2N$.2.4-Dioxo-1.1.3.3-tetraphenyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-12-aza-phenanthren¹⁾, „Diphenylketen-Chinolin“ $C_{37}H_{27}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Kon-

stitution vgl. STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374 [1910], 10. — B. Aus Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) und Chinolin in absol. Äther (STAUDINGER, B. 40, 1145; A. 356, 105). — Prismen. F: 121—122° (St., B. 40, 1146; A. 356, 105). Läßt sich in kleinen Mengen zum Teil unzersetzt destillieren; zersetzt sich vollständig bei längerem Erhitzen (St., A. 356, 111). Schwer löslich in Äther, kaltem Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther (St., A. 356, 105). — Ist in heißem Chloroform oder heißem Benzol vollständig, in kaltem Benzol oder kaltem Nitrobenzol zu ca. 30% in Diphenylketen und Chinolin gespalten (St., B. 40, 1146; A. 356, 106). Geht beim Aufbewahren an feuchter Luft in diphenylessigsäures Chinolin über (St., A. 356, 112). Wird durch Kochen mit 0,1n-Natronlauge in Diphenylessigsäure und Chinolin gespalten (St., A. 356, 106). Liefert beim Kochen mit Alkohol Diphenylessigsäureäthylester (St., A. 356, 112). Zeigt auf Grund seines leichten Zerfalls bei höherer Temperatur oder in Lösungsmitteln alle Reaktionen des Diphenylketens (St., A. 356, 65; St., KL., Ko., A. 374, 2).

19. Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-51}O_2N$.2.4-Dioxo-1.1;3.3-bis-diphenyl-1.2.3.4.11.12-hexahydro-12-aza-phenanthren¹⁾, „Diphenylketen-Chinolin“ $C_{37}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution

vgl. STAUDINGER, KLEVER, KOBER, A. 374 [1910], 10. — B. Aus Diphenylketen (Bd. VII, S. 498) und Chinolin in Petroläther (STAUDINGER, B. 39, 3066). — Krystallpulver. Wird oberhalb 140° dunkel und schmilzt bei 154—155° unter Bildung von Chinolin und anderen Produkten; löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther (St.). — Ist gegen Luftsauerstoff beständig (St.). Zieht sehr leicht Wasser an und geht in Diphenylessigsäure und diphenylessigsäures Chinolin über (St.). Beim Behandeln mit 0,1n-Natronlauge wird quantitativ Chinolin abgespalten (St.). Beim Erhitzen mit diphenylessigsäurem Chinolin erhält man Bis-diphenylallen (Bd. V, S. 754) (St.).

C. Trioxo-Verbindungen.

1. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$.1. 2.3.5-Trioxo-pyrrolidin $C_4H_5O_3N = \begin{matrix} H_2C & - & CO \\ | & & | \\ OC & \cdot NH & \cdot CO \end{matrix}$.

2.5-Dioxo-3-phenylimino-pyrrolidin, Phenyliminobornsteinsäure-imid bzw. 2.5-Dioxo-3-anilino- Δ^3 -pyrrolin, Anilinomaleinsäure-imid $C_{10}H_7O_3N_2 = \begin{matrix} H_2C & - & C:N \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ OC & \cdot NH & \cdot CO \end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix} HC & = & C:NH \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ OC & \cdot NH & \cdot CO \end{matrix}$. B. Beim Erhitzen von Brommaleinsäure-imid (S. 403) mit Anilin (LÖSCHER, KUSSEROW, B. 21, 2718). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 202°. Leicht löslich in Eisessig und in siedendem Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Wasser.

1-Phenyl-2.3.5-trioxo-pyrrolidin bzw. 1-Phenyl-3-oxy-2.5-dioxo- Δ^3 -pyrrolin, Oxymaleinsäure-anil $C_{10}H_7O_3N = \begin{matrix} H_2C & - & CO \\ | & & | \\ OC & \cdot N(C_6H_5) & \cdot CO \end{matrix}$ bzw. $\begin{matrix} HC & = & C \cdot OH \\ | & & | \\ OC & \cdot N(C_6H_5) & \cdot CO \end{matrix}$. B. Die Natriumverbindung entsteht neben der Natriumverbindung des Oxalessigsäureäthylesteranilids bei der Einw. von Natriumäthylat auf Diäthylaloxal und Acetanilid in Benzol (WISLICIENUS, SATTLER, B. 24, 1248, 1250). Aus Oxymaleinanilsäure (Bd. XII, S. 531) beim

¹⁾ Über den Gebrauch des Präfixes „Aza“ vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

Erwärmen mit Acetylchlorid auf ca. 40° (WOHL, FREUND, *B.* 40, 2302). — Krystalle (aus Aceton + Schwefelkohlenstoff). Leicht löslich in Aceton und Essigester, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin; leicht löslich in kalten verdünnten Alkalien (Wo., F.). — Geht sehr leicht, z. B. bei kurzem Aufbewahren der durch Behandeln der Natriumverbindung mit verd. Schwefelsäure und Äther erhaltenen äther. Lösung, beim Aufbewahren in feuchtem Zustand oder beim Erhitzen auf 100 – 120° in Xanthoxalanil (Syst. No. 3633) über (Wl., S., *B.* 24, 1252; Wo., F.; vgl. RUHEMANN, *Soc.* 89, 1238; *B.* 40, 3015); beim Behandeln der Natriumverbindung mit Säuren entstehen außerdem geringe Mengen Anilinomaleinsäure-anil. (s. u.) (Wl., S.). Beim Kochen der Natriumverbindung mit überschüssigem Alkali entstehen neben anderen Produkten Oxalsäure und Anilin (Wl., S.). Liefert mit Anilin auf dem Wasserbad Anilinomaleinsäure-anil (Wo., F.). — $NaC_{10}H_8O_3N$. Orangefarbene Nadeln; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol (Wl., S., *B.* 24, 1251).

1-Phenyl-2.5-dioxo-3-phenylimino-pyrrolidin, Phenyliminobernsteinsäure-anil bzw. **1-Phenyl-2.5-dioxo-3-anilino- Δ^3 -pyrrolin, Anilinomaleinsäure-anil**
 $C_{16}H_{13}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} C:N \cdot C_6H_5 \\ | \\ HC \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C:NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HC \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} C:NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ HC \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C:N \cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Neben Anilinomaleinanilsäure (Bd. XII, S. 531) bei der Einw. von Anilin auf siedende wäßrige Lösungen von Dibrombernsteinsäure (REISSERT, TIEMANN, *B.* 19, 626; R., *B.* 19, 1644; 26, 1759), von Brommaleinsäure (MICHAEL, *B.* 19, 1377; *Am.* 9, 185) und von Chlorfumarsäure und Bromfumarsäure (M., *B.* 19, 1377; *Am.* 9, 187, 188). Beim Erhitzen von Oxaleessigsäurediäthylester mit 2 Mol Anilin auf 130 – 150° (WISLIGENUS, SPIRO, *B.* 22, 3350) oder von Oxaleessigsäurediäthylester-anil (Bd. XII, S. 531) mit 1 Mol Anilin auf 150° (Wl., Sp., *B.* 22, 3351). Neben Dichlormaleinsäuredianil (S. 403) bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf [d-Weinsäure]-dianilid in Benzol (BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 140). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von [O,O-Diacetyl-d-weinsäure]-anhydrid (Bd. XVIII, S. 162) mit Anilin auf 150° (COHEN, HARRISON, *Soc.* 71, 1060; vgl. CHATTAWAY, PARKES, *Soc.* 123 [1923], 667). Aus Oxymaleinsäure-anil (S. 553) und Anilin auf dem Wasserbad (WOHL, FREUND, *B.* 40, 2303). — Gelbe Krystalle (aus absol. Alkohol), grünlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 235° (B., W.), 232° bis 233° (Wo., F.), 231 – 232° (Wl., Sp.), 231° (R., T.), 229 – 230° (M., *Am.* 9, 185). Unlöslich in Wasser und Äther, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, leichter in heißem Eisessig (Wl., Sp.). — Gibt mit kalten verdünnten Alkalien Anilinomaleinanilsäure (M., *B.* 19, 1377; R., *B.* 19, 1645); durch Einw. von stärkeren Alkalien erhält man Anilin und β -Phenylimino-propionsäure (R.). Liefert mit Phosphorpentachlorid eine gelbe Verbindung $C_{22}H_{18}O_3N_2Cl$ vom Schmelzpunkt 170 – 172° und andere Produkte (B., W., A. 279, 141).

1-p-Tolyl-2.3.5-trioxo-pyrrolidin bzw. **1-p-Tolyl-3-oxy-2.5-dioxo- Δ^3 -pyrrolin, Oxymaleinsäure-p-tolylimid** $C_{11}H_9O_3N = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ HC \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C:OH \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HC \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} C:OH \\ | \\ HC \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C:OH \end{array}$. *B.* Aus α -Oxy-maleinsäure- α -p-toluidid beim Erwärmen mit Acetylchlorid auf ca. 35° (WOHL, FREUND, *B.* 40, 2307). — Krystalle (aus Aceton + Petroläther). — Geht beim Erhitzen auf 160° in Xanthoxal-p-tolil (Syst. No. 3633) über.

1-p-Tolyl-2.5-dioxo-3-p-tolylimino-pyrrolidin, p-Tolylimino-bernsteinsäure-p-tolylimid bzw. **1-p-Tolyl-2.5-dioxo-3-p-toluidino- Δ^3 -pyrrolin, p-Toluidino-maleinsäure-p-tolylimid** $C_{18}H_{15}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ HC \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C:NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} HC \\ | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} C:NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ | \\ HC \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus Dibrombernsteinsäure und p-Toluidin in siedender wäßriger Lösung (JUNGHAHN, REISSERT, *B.* 26, 1766). — Goldgelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 228° . Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin.

4-Chlor-2.5-dioxo-3-imino-pyrrolidin, Iminochlorbernsteinsäure-imid bzw. **4-Chlor-2.5-dioxo-3-amino- Δ^3 -pyrrolin, Amino-chlormaleinsäure-imid** $C_4H_3O_3N_2Cl = \begin{array}{c} ClHC \\ | \\ C:NH \end{array} \begin{array}{c} C:NH \\ | \\ C:NH_2 \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C:NH \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C:NH \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} ClHC \\ | \\ C:NH \end{array} \begin{array}{c} C:NH_2 \\ | \\ C:NH \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C:NH \end{array} \begin{array}{c} CO \\ | \\ C:NH \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von Dichlormaleinsäure-imid (S. 401) mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (CIAMICIAN, SILBER, *G.* 20, 35; *B.* 22, 2492). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 220° . Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Benzol. Die Lösungen in Alkalien sind gelb und werden beim Erhitzen farblos.

4-Chlor-2.5-dioxo-3-phenylimino-pyrrolidin, Phenyliminochlorbernsteinsäure-imid bezw. 4-Chlor-2.5-dioxo-3-anilino- Δ^2 -pyrrolin, Anilinochlormaleinsäure-imid

$$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \begin{array}{c} \text{ClHC} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c} \text{ClC} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$$

 B. Aus Dichlormaleinsäure-imid (S. 401) und Anilin in 90%igem Alkohol auf dem Wasserbad (CIAMICIAN, SILBER, G. 20, 34; B. 22, 2491). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 195—196°. Lösl. in Äther und heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser.

1-Phenyl-4-chlor-2.5-dioxo-3-phenylimino-pyrrolidin, Phenyliminochlorbernsteinsäure-anil bezw. 1-Phenyl-4-chlor-2.5-dioxo-3-anilino- Δ^2 -pyrrolin, Anilinochlormaleinsäure-anil

$$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \begin{array}{c} \text{ClHC} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c} \text{ClC} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$$

 B. Aus Dichlormaleinsäureanhydrid (Bd. XVII, S. 434) und Anilin bei 50—60° (SALMONY, SIMONIS, B. 38, 2594). Aus Dichlormaleinsäure-anil (S. 402) und Anilin in Gegenwart von etwas Chloroform bei 100° (ANSCHÜTZ, BEAVIS, A. 295, 36). — Gelbe Nadeln (aus Aceton), orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189° (A., B.), 190° (S., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Benzol und Ligroin (S., S.). Unlöslich in Kalilauge (S., S.).

Methylanilinochlormaleinsäure-anil $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \begin{array}{c} \text{ClC} \text{---} \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$

s. Syst. No. 3427.

1-p-Tolyl-4-chlor-2.5-dioxo-3-phenylimino-pyrrolidin, Phenyliminochlorbernsteinsäure-p-tolyimid bezw. 1-p-Tolyl-4-chlor-2.5-dioxo-3-anilino- Δ^2 -pyrrolin, Anilinochlormaleinsäure-p-tolyimid

$$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \begin{array}{c} \text{ClHC} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$$

bezw. $\begin{array}{c} \text{ClC} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$. B. Aus Dichlormaleinsäure-p-tolyimid (S. 403) und Anilin in Chloroform im Rohr bei 100° (ANSCHÜTZ, GUENTHER, A. 295, 48). — Gelbe Blättchen (aus Aceton). F: 40°.

1-p-Tolyl-4-chlor-2.5-dioxo-3-p-tolylimino-pyrrolidin, p-Tolylimino-chlorbernsteinsäure-p-tolyimid bezw. 1-p-Tolyl-4-chlor-2.5-dioxo-3-p-toluidino- Δ^2 -pyrrolin, p-Toluidino-chlor-maleinsäure-p-tolyimid

$$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = \begin{array}{c} \text{ClHC} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c} \text{ClC} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$$

 B. Bei der Einw. von 2 Mol Phosphorpentachlorid auf 1 Mol [d-Weinsäure]-di-p-toluidid (BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 144). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 198—199°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig.

1-Phenyl-4-brom-2.5-dioxo-3-phenylimino-pyrrolidin, Phenyliminobrombernsteinsäure-anil bezw. 1-Phenyl-4-brom-2.5-dioxo-3-anilino- Δ^2 -pyrrolin, Anilino-brommaleinsäure-anil

$$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br} = \begin{array}{c} \text{BrHC} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c} \text{BrC} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$$

B. Aus Dibrommaleinsäure und Anilin in heißem Wasser (MICHAEL, Am. 9, 190). Beim Erwärmen von Dibrommaleinsäureanhydrid mit Anilin (SALMONY, SIMONIS, B. 38, 2593). — Gelbe Prismen (aus Alkohol); F: 182—183° (Zers.); unlöslich in heißem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol (M.). Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol); F: 192°; sublimierbar; leicht löslich in siedendem Alkohol und Äther (S., S.). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (M.; S., S.).

1-Phenyl-4-brom-2(oder 5)-oxo-3.5(oder 2.3)-bis-phenylimino-pyrrolidin

$$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{ON}_2\text{Br} = \begin{array}{c} \text{BrHC} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array} \text{ oder } \begin{array}{c} \text{BrHC} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{ bezw. des-}$$

 motrope Formen. Eine Verbindung, der vielleicht eine dieser Formeln zukommt, s. Bd. XII, S. 134.

4-Nitro-2.3.5-trioxo-pyrrolidin bezw. 4-Nitro-3-oxo-2.5-dioxo- Δ^2 -pyrrolin, Nitrooxymaleinsäure-imid

$$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{ bezw. } \begin{array}{c} \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$$
 Nur

in Form des Kaliumsalzes bekannt. — $KC_4HO_5N_2$. B. Durch Einw. von Kaliumnitrit auf Dichlormaleinsäure-imid (S. 401) in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (CIAMICIAN, SILBER, G. 19, 76; 20, 33; B. 22, 33, 2490). Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. Wird bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder bei längerem Erwärmen mit verd. Schwefelsäure unter Bildung von Oxalsäure zersetzt.

2. Trioxo-Verbindungen $C_5H_5O_3N$.

1. **2.4.6-Trioxo-piperidin** $C_5H_5O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CO \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-pyridin, S. 197.

2.6-Dioxo-4-imino-piperidin (Glutazin) $C_5H_5O_2N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 4-Amino-2.6-dioxy-pyridin, Syst. No. 3426.

2.6-Dioxo-4-oximino-piperidin $C_5H_5O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 4-Hydroxylamino-2.6-dioxy-pyridin, Syst. No. 3446.

2.6-Dioxo-4-phenylhydrazono-piperidin $C_{11}H_{11}O_2N_3 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 4-Phenylhydrazino-2.6-dioxy-pyridin, Syst. No. 3447.

1-Phenyl-2.6-dioxo-4-phenylimino-piperidin, Diphenylglutazin $C_{17}H_{14}O_2N_2 = H_2C \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2$. Diese Konstitution kommt vielleicht dem [Aceton- α, α' -dicarbonsäure]-dianil (Bd. XII, S. 534) zu.

1-Benzoyl-2.6-dioxo-4-benzimino-piperidin, Dibenzoylglutazin $C_{19}H_{14}O_4N_2 = H_2C \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2$. B. Aus Glutazin (Syst. No. 3426) und überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (v. PECHMANN, B. 20, 2658). — Bräunliche Blättchen (aus Essigsäure). F: 215—216°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und in Alkalien.

3-Nitro-2.6-dioxo-4-nitrosimino-piperidin $C_5H_4O_6N_4 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot NO) \cdot CH \cdot NO_2 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 3-Nitro-4-diazo-2.6-dioxy-pyridin, Syst. No. 3449.

3.5-Dinitro-2.6-dioxo-4-nitrosimino-piperidin $C_5H_3O_7N_5 = O_2N \cdot HC \cdot C(:N \cdot NO) \cdot CH \cdot NO_2$ ist desmotrop mit 3.5-Dinitro-4-diazo-2.6-dioxy-pyridin, Syst. No. 3449.

2. **2.4.5-Trioxo-3-methyl-pyrrolidin** $C_5H_5O_3N = \begin{array}{c} OC \cdot \cdot \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$.

2.5-Dioxo-4-imino-3-methyl-pyrrolidin, α -Imino-brenzweinsäure-imid bzw. **2.5-Dioxo-4-amino-3-methyl-4²-pyrrolin, α -Amino-citraconsäure-imid** $C_5H_5O_2N_3 = HN:C \cdot \cdot \cdot CH \cdot CH_3$ bzw. $H_2N \cdot C \cdot \cdot \cdot C \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von α -Oxal-propionsäure-diäthylester mit 3 Mol alkoh. Ammoniak im Rohr auf 110° (WISLICENUS, KIESEWETTER, B. 31, 194). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 230°. Löslich in Äther, unlöslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit Wasser in ein öliges Produkt über. Wird beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge unter Bildung von Natriumoxalat und Ammoniak zersetzt.

1-Phenyl-2.4.5-trioxo-3-methyl-pyrrolidin bzw. **1-Phenyl-4-oxy-2.5-dioxo-3-methyl-4²-pyrrolin, α -Oxy-citraconsäure-anil** $C_{11}H_9O_3N = \begin{array}{c} OC \cdot \cdot \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$ bzw. $HO \cdot C \cdot \cdot \cdot C \cdot CH_3$. B. Durch Einw. von Natriumäthylat auf Diäthylloxalat und Propionanilid in Benzol (WISLICENUS, SATTLER, B. 24, 1256). Beim Erwärmen von α -Anilino-citraconsäure-anil (S. 557) mit 50—60%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (FICHTER,

PREISWERK, *B.* 35, 1623). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). Zersetzt sich bei 196° (F., P.); F: 191—192° (unter Gelbfärbung) (W., S.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Ligroin (W., S.). Die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff ist farblos; die Lösungen in Wasser und Alkohol sind gelb, werden auf Zusatz von Salzsäure heller und geben mit Eisenchlorid eine dunkelbraunrote Färbung (F., P.). Bildet mit Alkalien gelbe Salze (W., S.; F., P.). — Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht 1-Phenyl-3-brom-2.4.5-trioxo-3-methyl-pyrrolidin (S. 558) (F., P.). — $\text{AgC}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Gelbes Krystallpulver; löslich in heißem Wasser (F., P.).

1-Phenyl-2.5-dioxo-4-phenylimino-3-methyl-pyrrolidin, α -Phenylimino-brenzweinsäure-anil bzw. 1-Phenyl-2.5-dioxo-4-anilino-3-methyl- Δ^3 -pyrrolin, α -Anilino-citraconsäure-anil $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} \text{-----} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$$
 bzw.

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{=====} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. B. Beim Erhitzen von Mesadibrombrenzweinsäure (Bd. II, OC · N(C₆H₅) · CO

S. 642) mit Anilin auf Siedetemperatur (FICHTER, PREISWERK, *B.* 35, 1627 Anm. 1). Durch Einw. von 2 Mol Anilin auf α -Oxal-propionsäure-diäthylester bei 180° (WISLIGENUS, SPIRO, *B.* 22, 3351). Aus Citradibrombrenzweinsäureanil (S. 385) oder Bromcitraconsäure-anil (S. 410) und siedendem Anilin (F., P., *B.* 35, 1627). Aus Chlorcitraconsäure-anil (S. 409) und Anilin in Alkohol bei 100° (ANSCHÜTZ, MEYERFELD, *A.* 295, 60). — Gelbe Blättchen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 158—160° (W., Sp.), 157° (A., M.; F., P.). Leicht löslich in heißem Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (W., Sp.); leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther (F., P.). — Gibt bei der Reduktion mit Aluminiumamalgam und feuchtem Äther zwei stereoisomere α -Anilino-brenzweinsäureanile (Syst. No. 3427) (F., P.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Natronlauge unter Abspaltung von Anilin (W., Sp.). Liefert beim Erwärmen mit 50—60%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad 1-Phenyl-2.4.5-trioxo-3-methyl-pyrrolidin (S. 556); bei längerem Erwärmen mit 70—80%iger Schwefelsäure erhält man α -Oxo- β -methyl- γ -caprolacton- γ -carbonsäure (Bd. XVIII, S. 455) (F., P., *B.* 35, 1628, 1629).

1-Phenyl-2.5-dioxo-4-[4-dimethylamino-phenylimino]-3-methyl-pyrrolidin, α -[4-Dimethylamino-phenylimino]-brenzweinsäure-anil bzw. 1-Phenyl-2.5-dioxo-4-[4-dimethylamino-anilino]-3-methyl- Δ^3 -pyrrolin, α -[4-Dimethylamino-anilino]-citraconsäure-anil $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3 =$
$$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C} \text{-----} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$$
 bzw.

$(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{=====} \text{C} \cdot \text{CH}_3$. B. Aus Bromcitraconsäure-anil (S. 410) und N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin in siedendem Wasser (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 302). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 163°.

1-Phenyl-2.5-dioxo-4-phenylhydrazono-3-methyl-pyrrolidin, α -Phenylhydrazono-brenzweinsäure-anil $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{-----} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$$
 . B. Aus

1-Phenyl-2.4.5-trioxo-3-methyl-pyrrolidin und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (FICHTER, PREISWERK, *B.* 35, 1629). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 183—184°.

1-o-Tolyl-2.5-dioxo-4-o-tolylimino-3-methyl-pyrrolidin, α -[o-Tolylimino]-brenzweinsäure-o-tolylimid bzw. 1-o-Tolyl-2.5-dioxo-4-o-toluidino-3-methyl- Δ^3 -pyrrolin, α -o-Toluidino-citraconsäure-o-tolylimid $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N}_2 =$
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C} \text{-----} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$$
 bzw.
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{=====} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$$
 . B.

Aus Citradibrombrenzweinsäure-o-tolylimid (S. 385) und o-Toluidin bei 200° (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 301). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 138°.

1-p-Tolyl-2.4.5-trioxo-3-methyl-pyrrolidin bzw. 1-p-Tolyl-4-oxy-2.5-dioxo-3-methyl- Δ^3 -pyrrolin, α -Oxy-citraconsäure-p-tolylimid $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} =$
$$\begin{array}{c} \text{OC} \text{-----} \text{CH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$$
 bzw.
$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} \text{=====} \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$$
 . B. Aus α -p-Toluidino-citra-

consäure-p-tolylimid (S. 558) beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure (FICHTER, *J. pr.* [2] 74, 300). — Fast farblose Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 198—200°. — $\text{AgC}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$. Gelbe Nadeln.

2.5-Dioxo-4-imino-3-äthyl-pyrrolidin, α' -Imino- α -äthyl-bernsteinsäure-imid bzw. **2.5-Dioxo-4-amino-3-äthyl- Δ^8 -pyrrolin**, α' -Amino- α -äthyl-maleinsäure-imid

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{HN}:\text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array} \text{ bzw. } \begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$$
. B. Beim Erhitzen von Äthyl-oxalessigsäurediäthylester mit alkoh. Ammoniak auf 110° (WISLICENUS, KIESEWETTER, B. 31, 195). — Gelbe Krystalle. F: 204° .

1-Phenyl-2.5-dioxo-4-phenylimino-3-äthyl-pyrrolidin, α' -Phenylimino- α -äthyl-bernsteinsäure-anil bzw. **1-Phenyl-2.5-dioxo-4-anilino-3-äthyl- Δ^8 -pyrrolin**, α' -Anilino- α -äthyl-maleinsäure-anil $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}:\text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$ bzw. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. B. Durch Erhitzen von $\alpha\alpha'$ -Dibrom- α -äthyl-bernsteinsäure-anil mit Anilin (FICHTER, GOLDBABER, B. 37, 2383). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: $113\text{--}114^\circ$.

4. 2.5.3'-Trioxo-3-äthyl-pyrrolidin, **2.5-Dioxo-3-acetyl-pyrrolidin**

$$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N} = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$$
. B. Durch Einw. von Salzsäure auf 2.5-Dioxo-3-[α -imino-äthyl]-pyrrolidin (GUARESCHI, J. 1897, 1599; C. 1897 I, 283). — Krystalle (aus Äther). F: $84\text{--}87^\circ$. Die wäßr. Lösung reagiert sauer und gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

2.5-Dioxo-3-[α -imino-äthyl]-pyrrolidin, [α -Imino-äthyl]-bernsteinsäure-imid bzw. **2.5-Dioxo-3-[α -amino-äthyliden]-pyrrolidin**, [α -Amino-äthyliden]-bernsteinsäure-imid $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ bzw.

$\text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C}:\text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_3$. B. In geringer Menge bei der Einw. von konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf Acetylbernsteinsäurediäthylester (GUARESCHI, J. 1897, 1599; C. 1897 I, 283). — Prismen (aus siedendem Wasser). F: $274\text{--}275^\circ$ (Zers.). Löslich in 195 Tln. Wasser von 15° , schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Liefert beim Behandeln mit Salzsäure 2.5-Dioxo-3-acetyl-pyrrolidin. — $\text{AgC}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2$. Blätter. Fast unlöslich in siedendem Wasser.

2.5-Dioxo-3-[α -acetimino-äthyl]-pyrrolidin, [α -Acetimino-äthyl]-bernsteinsäure-imid bzw. **2.5-Dioxo-3-[α -acetamino-äthyliden]-pyrrolidin**, [α -Acetamino-äthyliden]-bernsteinsäure-imid $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CH} \cdot \text{C}(\text{:N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ bzw. $\text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C}:\text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3$. B. Aus der vorangehenden Verbindung beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (GUARESCHI, J. 1897, 1600; C. 1897 I, 283). — Nadeln (aus Wasser). F: $233\text{--}234^\circ$ (Zers.). — $\text{AgC}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$.

4. Trioxo-Verbindungen $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$.

1. Hydrochelidonsäureimid $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{OC} \langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{NH} (?)$. Vgl. Bd. III, S. 806.

Hydrochelidonsäure-diimid $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{HN}:\text{C} \langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{NH} (?)$. Vgl. Bd. III, S. 806.

Hydrochelidonsäure-bis-methylimid $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{N}:\text{C} \langle \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{array} \rangle \text{N} \cdot \text{CH}_3 (?)$. Vgl. Bd. IV, S. 81.

2. 2.4.6-Trioxo-3-äthyl-piperidin $\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-3-äthyl-pyridin, S. 198.

2.6-Dioxo-4-imino-3-äthyl-piperidin (Äthylglutazin) $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{:NH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ ist desmotrop mit 4-Amino-2.6-dioxy-3-äthyl-pyridin, Syst. No. 3426.

$$\text{OC} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO}$$

1-Benzoyl-2.6-dioxo-4-benzimino-3-äthyl-piperidin, Dibenzoyläthylglutazin $C_{21}H_{18}O_4N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ | \\ OC - N(CO \cdot C_6H_5) - CO \end{array}$. B. Aus Äthylglutazin (Syst. No. 3426) und Benzoylchlorid (BARON, REMFRY, THORPE, Soc. 85, 1760). — Tafeln (aus Eisessig). F: 209°.

3. 2.6.4¹-Trioxo-4-äthyl-piperidin, 2.6-Dioxo-4-acetyl-piperidin $C_7H_9O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ OC - NH - CO \end{array}$. Vgl. β -Acetyl-glutarsäure-imid, Bd. III, S. 809.

1-Phenyl-2.6-dioxo-4-acetyl-piperidin $C_{13}H_{13}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ OC - N(C_6H_5) - CO \end{array}$. Vgl. β -Acetyl-glutarsäure-anil, Bd. XII, S. 535.

1-Phenyl-2.6-dioxo-4-[α -imino-äthyl]-piperidin $C_{13}H_{14}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH[C(:NH) \cdot CH_3] \cdot CH_2 \\ | \\ OC - N(C_6H_5) - CO \end{array}$. Vgl. β -Acetyl-glutarsäure-imid-anil, Bd. XII, S. 535.

1-p-Tolyl-2.6-dioxo-4-acetyl-piperidin $C_{14}H_{15}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ OC - N(C_6H_4 \cdot CH_3) - CO \end{array}$. Vgl. β -Acetyl-glutarsäure-p-tolyimid, Bd. XII, S. 973.

1-p-Tolyl-2.6-dioxo-4-[α -imino-äthyl]-piperidin $C_{14}H_{16}O_3N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH[C(:NH) \cdot CH_3] \cdot CH_2 \\ | \\ OC - N(C_6H_4 \cdot CH_3) - CO \end{array}$. Vgl. β -Acetyl-glutarsäure-imid-p-tolyimid, Bd. XII, S. 973.

1- α -Naphthyl-2.6-dioxo-4-acetyl-piperidin $C_{17}H_{18}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ OC - N(C_{10}H_7) - CO \end{array}$. Vgl. β -Acetyl-glutarsäure- α -naphthylimid, Bd. XII, S. 1251.

1- β -Naphthyl-2.6-dioxo-4-acetyl-piperidin $C_{17}H_{18}O_3N = \begin{array}{c} H_2C \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ | \\ OC - N(C_{10}H_7) - CO \end{array}$. Vgl. β -Acetyl-glutarsäure- β -naphthylimid, Bd. XII, S. 1304.

4. 2.4.6-Trioxo-3.5-dimethyl-piperidin, α,γ,α' -Trioxo- β,β' -lupetidin $C_7H_9O_3N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot CO \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-3.5-dimethyl-pyridin, S. 198.

2.6-Dioxo-4-imino-3.5-dimethyl-piperidin (Dimethylglutazin) $C_7H_{10}O_3N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot C(:NH) \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ OC - NH - CO \end{array}$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-4-amino-3.5-dimethyl-pyridin, Syst. No. 3426.

1-Benzoyl-2.6-dioxo-4-benzimino-3.5-dimethyl-piperidin, Dibenzoyldimethylglutazin $C_{21}H_{18}O_4N_2 = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ OC - N(CO \cdot C_6H_5) - CO \end{array}$. B. Aus Dimethylglutazin (Syst. No. 3426) und Benzoylchlorid (BARON, REMFRY, THORPE, Soc. 85, 1754). — Gelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 205°.

5. Phoronsäure-imid $C_{11}H_{17}O_3N = OC < \begin{array}{c} CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \end{array} > NH (?)$. Vgl. Bd. III, S. 822.

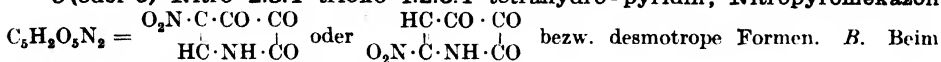
2. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1. 2.3.4-Trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, Pyromekazon $C_5H_5O_3N = \begin{array}{c} HC \cdot CO \cdot CO \\ | \\ HC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. PERATONER, R. A. L. [5] 11 I, 333; G. 41 II [1911], 629, 662; H. MEYER, M. 26, 1327. — B. Durch langsames Zufügen von wasserfreier Salpetersäure zu einer Suspension von 2.3.4-Trioxo-pyridin in absol. Äther (Ost, J. pr. [2] 27, 260). — Ziegelrot; krystallisiert aus Methyl- oder Äthylalkohol in farblosen Nadeln mit $1CH_3 \cdot OH$ oder $1C_2H_5 \cdot OH$, die beim Aufbewahren über Schwefelsäure oder beim Erhitzen die Alkohole abgeben und braunrot werden (O.). Verpufft beim Erhitzen;

unlöslich in Äther, sehr leicht löslich in Wasser (O.). — Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkohol; bei mehrtägigem Aufbewahren einer kalten wäßrigen Lösung entsteht eine Verbindung $C_5H_5O_3N(?)$ (s. u.) (O.). Gibt bei der Einw. von wäßriger schwefliger Säure 2.3.4-Trioxypyridin (O.). — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung; gibt mit Bariumchlorid und Ammoniak bei Luftzutritt einen carminroten Niederschlag (O.). Die wäßr. Lösung erzeugt auf der Haut eine schmutzig violette Färbung (O.).

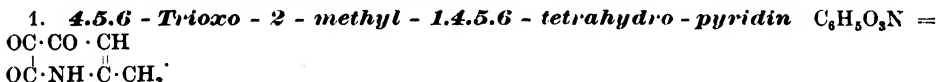
Verbindung $C_5H_5O_3N(?)$ („Pyromekazonhydrat“). B. Bei mehrtägigem Aufbewahren einer kalten wäßrigen Lösung von Pyromekazon (Ost, *J. pr.* [2] 27, 264). — Nicht rein erhalten. Oktaeder. Schwer löslich in Wasser. Leicht zersetzlich.

5 (oder 6) - Nitro - 2.3.4 - trioxo - 1.2.3.4 - tetrahydro - pyridin, Nitropyromekazon

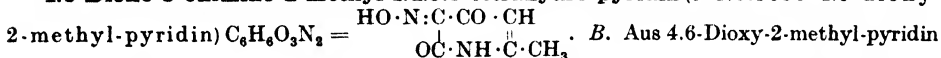


Zufügen von wasserfreier Salpetersäure zu einer Suspension von 2.3.4-Trioxypyridin in Eisessig (Ost, *J. pr.* [2] 27, 262). — Fast farblose Prismen mit $1 H_2O$ (aus Eisessig). Leicht löslich in Wasser. — Zersetzt sich beim Aufbewahren, beim Erhitzen auf 100° oder beim Erwärmen mit Alkohol oder Eisessig. Geht beim Kochen mit Wasser oder besser bei der Reduktion mit wäßriger schwefliger Säure in 5(oder 6)-Nitro-2.3.4-trioxypyridin über. — Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

2. Trioxo-Verbindungen $C_6H_5O_3N$.

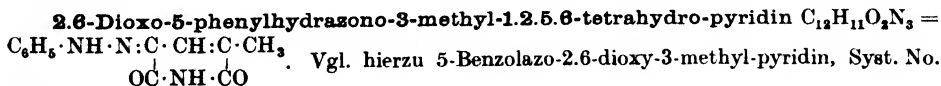
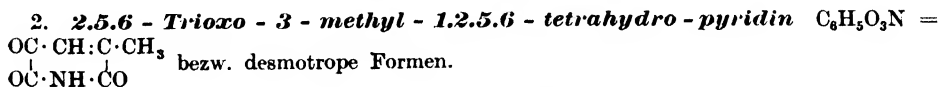
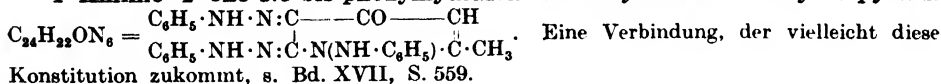


4.6-Dioxo-5-oximino-2-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin (5-Nitroso-4.6-dioxy-

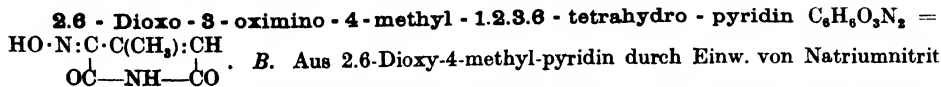
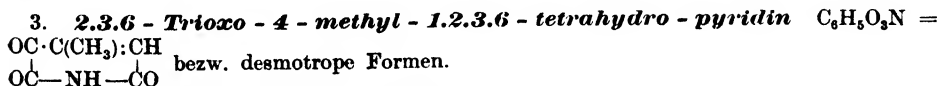


durch Behandeln mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung bei $5-7^\circ$ (Hess, *B.* 32, 1985). — Braune Schuppen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Benzol. Schwer löslich in Säuren; löst sich in Soda-Lösung und Natronlauge mit grüner Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 4.5.6-Trioxo-2-methyl-pyridin. — Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung und einen dunklen Niederschlag.

1 - Anilino - 4 - oxo - 5.6 - bis - phenylhydrazono - 2 - methyl - 1.4.5.6 - tetrahydro - pyridin



3448.



und verd. Essigsäure (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 87, 1691). — Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 178° (Zers.). Löslich in Soda-Lösung mit fuchsinroter Farbe. — Gibt mit Ferrosulfat in neutraler Lösung eine grüne Färbung, nach einiger Zeit einen grünen Niederschlag. — Natriumsalz. Rote Nadeln.

3. Trioxo-Verbindungen $C_7H_7O_3N$.

1. **2.5.6-Trioxo-3.4-dimethyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin** $C_7H_7O_3N =$
 $OC \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_3$
 $OC-NH-CO$

2.6-Dioxo-5-oximino-3.4-dimethyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin $C_7H_7O_3N =$
 $HO \cdot N : C \cdot C(CH_3) : C \cdot CH_3$



. B. Aus 2.6-Dioxy-3.4-dimethyl-pyridin durch Einw. von Natrium-nitrit und verd. Essigsäure (ROGERSON, THORPE, Soc. 87, 1698). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 167—169° (Zers.). Löslich in Soda-Lösung mit fuchsinroter Farbe. — Gibt mit Ferrosulfat in neutraler Lösung eine blaue Färbung.

2. **2.3.4-Trioxo-nortropan, Nortropantrion-(2.3.4)** $C_7H_7O_3N$, Formel I.**2.4-Dioxim des Tropantrions-(2.3.4),**

2.4-Dioximino-tropinon $C_8H_{11}O_5N_2$, Formel II.

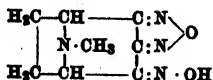
B. Durch Einw. von Isoamylnitrit und bei 0° gesättigtem Eisessig-Chlorwasserstoff auf Tro-
 pinon (S. 258) (WILLSTÄTTER, B. 30, 2699, 2701; vgl. B. 31, 1540). — Hellgelbe Prismen (aus Wasser). Verpufft bei ca. 197° (W., B. 30, 2702). Löslich in ca. 35 Tln. siedendem Wasser; in der Kälte ziemlich leicht löslich in Methylalkohol, schwer in Alkohol, sehr schwer in Eisessig, Äther, Chloroform und Benzol (W., B. 30, 2702). Die wäßr. Lösung reagiert sauer; leicht löslich in verd. Säuren; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, sehr leicht löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösungen und Ammoniak mit gelber bis brauner Farbe (W., B. 30, 2702). — Verhalten gegen Oxydations- und Reduktionsmittel: W., B. 30, 2702. Gibt beim Erwärmen mit Salpetersäure und nachfolgenden Zufügen von Alkalilauge Ammoniak und eine Base, die eine rote Fichtenspan-Reaktion zeigt (W., B. 30, 2703). Liefert mit Hydroxylamin in alkal. Lösung das Anhydrid des 2.3.4-Trioximino-tropanes (Syst. No. 4673) (W., B. 30, 2705). Durch Einw. von Phenylhydrazin erhält man aus freiem Dioximinotropinon eine Verbindung $C_{23}H_{35}O_5N_{10}$ (s. u.), aus salzsaurem Dioximinotropinon eine Verbindung $C_{23}H_{35}O_5N_9$ (?) (s. u.) (W., B. 30, 2706). — Gibt in verdünnter wäßriger Lösung mit Ferrichlorid eine rotbraune, mit Ferrosulfat eine grüne Färbung (W., B. 30, 2702). Beim Erwärmen mit Phenol und Schwefelsäure entsteht eine grünliche Lösung, die beim Verdünnen und Zufügen von Alkalilauge gelb wird (W., B. 30, 2702). — $C_8H_{11}O_5N_2 + HCl$. Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 200° braun und verpufft bei ca. 260° (W., B. 30, 2700). Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol. — $C_8H_{11}O_5N_2 + HBr$. Hellgelbe Säulen (aus Wasser). Färbt sich bei ca. 200° braun und verpufft bei 253° (W., B. 30, 2701). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $AgC_8H_{11}O_5N_2$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Explodiert beim Erhitzen (W., B. 30, 2703). Fast unlöslich in Wasser. — $Ag_2C_8H_{11}O_5N_2$. Dunkelbraun, krystallinisch (W., B. 30, 2704).

Verbindung $C_{23}H_{35}O_5N_9$ (?). B. Durch Einw. von Phenylhydrazin auf salzsaures 2.4-Dioximino-tropinon (WILLSTÄTTER, B. 30, 2707). — Orangerote Blättchen. F: 224—225° (Zers.). Sehr leicht löslich in heißem Eisessig, leicht in heißem Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe; unlöslich in Natronlauge. — Gibt mit Eisenchlorid und verd. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung.

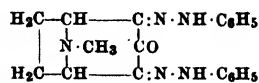
Verbindung $C_{23}H_{35}O_5N_{10}$. B. Durch Einw. von Phenylhydrazin auf freies 2.4-Dioximino-tropinon (WILLSTÄTTER, B. 30, 2707). — Rotgelbe Tafeln. F: 177—178°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Löslich in Mineralsäuren und Alkalilauge; die alkal. Lösungen sind gelb.

2.4-Bis-oximbenzoesat des Tropantrions-(2.3.4), 2.4-Bis-benzoyloximino-tropinon $C_{23}H_{35}O_5N_2 = CH_3 \cdot NC_6H_5O : (N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$. B. Aus 2.4-Dioximino-tropinon durch Schmelzen mit Benzoesäureanhydrid oder durch Behandeln mit Benzoylchlorid und 2 Mol 10%iger Natronlauge (WILLSTÄTTER, B. 30, 2704). — Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Essigsäure). F: 172° (Zers.). Unlöslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Chloroform. Sehr unbeständig.

2.3-Anhydrid des 2.3.4-Trioxims des Tropantrions-(2.3.4) $C_8H_{10}O_3N_4$, s. nebenstehende Formel, s. Syst. No. 4673.



2.4-Bis-phenylhydrazon des Tropantrions-(2.3.4) (Benzolazo-tropinon) $C_{20}H_{21}ON_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf Tropinon (S. 258) in verd. Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (WILL-STÄTTER, *B.* 30, 2708, 2709). — Dunkelrote, mikroskopische Nadeln (aus absol. Alkohol); wurde einmal aus Chloroform + absol. Alkohol in hellroten Nadeln mit 1 $CHCl_3$ erhalten. *F.*: 130° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Essigester und heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in siedender Natronlauge; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe, in konz. Salzsäure mit rötlichvioletter, beim Verdünnen in Weinrot übergehender Farbe. — Färbt Wolle orangerot. — $C_{20}H_{21}ON_5 + HCl$. — Acetat $C_{20}H_{21}ON_5 + C_2H_3O_2$. Purpurrote Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 195° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Chloroform.



4. Trioxo-Verbindungen $C_8H_9O_3N$.

1. **4.6.5¹-Trioxo-2-methyl-5-äthyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin, 4.6-Dioxo-2-methyl-5-acetyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin** $C_8H_9O_3N =$ $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. desmotrope Formen.

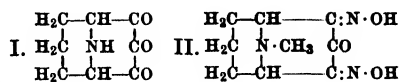
1-Phenyl-4.6-dioxo-2-methyl-5-äthyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{14}H_{13}O_3N =$ $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Bei der Destillation von Dehydraceticarbonsäure-anilid (Bd. XVIII, S. 493) unter vermindertem Druck (v. PECHMANN, NEGER, *A.* 273, 209). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 217—218°. Löslich in Natronlauge.

2. **2.5.6-Trioxo-4-methyl-3-äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin** $C_8H_9O_3N =$ $\begin{array}{c} OC \cdot C(CH_3) \cdot C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ bzw. desmotrope Formen.

2.6-Dioxo-5-oximino-4-methyl-3-äthyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyridin $C_8H_{10}O_3N_2 =$ $\begin{array}{c} HO \cdot N : C \cdot C(CH_3) \cdot C \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und verd. Essigsäure auf

2.6-Dioxy-4-methyl-3-äthyl-pyridin (ROGERSON, THORPE, *Soc.* 87, 1710). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). *F.*: 95°. Löslich in Soda-Lösung mit fuchsinroter Farbe. Gibt mit Ferro-sulfat in neutraler Lösung einen grünen Niederschlag.

3. **2.3.4-Trioxo-granatanin** $C_8H_9O_3N$, Formel I.



9-Methyl-3-oxo-2.4-dioximino-granatanin, 9-Methyl-2.4-dioximino-granatonin $C_8H_{13}O_3N_3$, Formel II. *B.* Aus N-Methyl-granatonin (S. 261) durch Behandlung mit Isoamylnitrit und einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in absol. Alkohol oder Eisessig (PICCININI, *R. A. L.* [5] 8 I, 396; *G.* 29 I, 412, 413). — Gelbe Prismen. Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_8H_{13}O_3N_3 + HCl$. Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 240—250°.

3. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

4.3¹.5¹-Trioxo-2.6-dimethyl-3.5-diäthyl-1.4-dihydro-pyridin, 2.6-Dimethyl-3.5-diacetyl-pyridon-(4) $C_{11}H_{13}O_3N =$ $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot C \cdot CO \cdot C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$

ist desmotrop mit 4-Oxy-2.6-dimethyl-3.5-diacetyl-pyridin, S. 606.

4. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$.

Anhydrid der [Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure $C_8H_5O_3N$, s. HC—CH
nebenstehende Formel. B. Neben [Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester HC·N·C·CO
bei der Einw. von Diäthylaloxal auf eine Lösung von 2-Acetyl-pyrrol und OC·CO·CH₃
Natriumäthylat in absol. Alkohol (ANGELI, B. 23, 1795). Bei der Einw. von
Alkalicarbonat-Lösung oder Ammoniak auf [Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure-äthylester (A.,
B. 23, 1794). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich gegen 250°, ohne zu schmelzen
(A., B. 23, 1795). Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwerer in Benzol, unlöslich in
Petroläther, löslich in Alkalicarbonat-Lösungen und in Ammoniak mit orangegelber Farbe
(A., B. 23, 1795). — Zersetzt sich in wäßr. Lösung rasch (A., B. 23, 1795). Gibt mit o-Phenylen-
diamin in Alkohol oder Essigsäure ein Azin $C_{14}H_9ON_3$ (Syst. No. 3881) (A., B. 23, 2155). —
Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rotbraune Färbung (A., B. 23, 1795).

Anhydrid der γ -Oxo- α -phenylimino- γ -[α -pyrrolyl]-buttersäure, Anhydrid des {[Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure}- α -anils HC—CH
 $C_9H_9O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Anhydrid der HC·N·C—CO
[Pyrroyl-(2)]-brenztraubensäure (s. o.) und Anilin in heißer essig- OC·C(N·C₆H₅)·CH₃
saurer Lösung (ANGELI, B. 23, 2157). Durch Erwärmen des α -Anils des [Pyrroyl-(2)]-brenz-
traubensäure-äthylesters (Syst. No. 3367) mit alkoh. Ammoniak (A.). — Orangegelbe Blättchen
oder braune, metallisch-grünlänzende Krystalle (aus Alkohol). F: 218°. — Liefert mit
wäßrig-alkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur [Pyrroyl-(2)]-brenztrauben-
säure- α -anil. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

5. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.1. Trioxo-Verbindungen $C_9H_5O_3N$.1. 5.6.8 - Trioxo - 5.6.7.8 - tetrahydro - chinolin $C_9H_5O_3N$, Formel I.

7.7-Dichlor-5.6.8-trioxo-5.6.7.8-tetrahydro-chinolin $C_9H_3O_3NCl_2$, Formel II. B. I. OC CO
H₂C CO N II. OC CO
Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Cl₂C CO N
7-Chlor-6-oxy-chinolinchinon-(5.8) (S. 610) in Eisessig (ZINCKE, WINZHEIMER, A. 290, 339). —
Nadeln oder Prismen mit 1 H₂O (aus Aceton + Benzol). F: ca. 100° (Zers.). Schwer löslich
in Äther, Benzol und Chloroform, sehr leicht in Aceton. — Zersetzt sich beim Aufbewahren.
Geht beim Schmelzen oder beim Kochen mit Kaliumjodid-Lösung in 7-Chlor-6-oxy-chinolin-
chinon-(5.8) über. Gibt bei Einw. von überschüssiger Chlorkalk-Lösung in der Kälte 3-Tri-
chloracetyl-picolinsäure. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür 7-Chlor-5.6.8-trioxo-chinolin.
Liefert beim Kochen mit Wasser 2-Chlor-1.3-dioxo-4-aza-hydrinden (Chloroxy-pyridon)
(S. 431). Beim Behandeln mit kalter 10%iger Soda-Lösung erhält man 2.2-Dichlor-1-oxy-
3-oxo-4-aza-hydrinden-carbonsäure-(1) (Syst. No. 3371). — $C_9H_5O_3NCl_2 + HCl + 4H_2O$. Kry-
stallpulver. Geht bei 110° in salzsaures 7-Chlor-6-oxy-chinolinchinon-(5.8) über. Wird durch
Wasser hydrolysiert.

2. 2.3.4 - Trioxo - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin, Chinisatin

$C_9H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel. Die in der Formel angegebene Stellungs-
bezeichnung gilt für die von „Chinisatin“ abgeleiteten Namen. — B. Bei
der Oxydation von 2.3.4-Trioxo-chinolin mit Eisenchlorid in salzsaurer
Lösung (BAEYER, HOMOLKA, B. 16, 2219). — Hellgelbe Prismen mit 1 H₂O¹⁾
(aus Wasser). Wird bei 120—125° unter Rotfärbung wasserfrei, färbt sich bei weiterem
Erhitzen dunkel und schmilzt bei 255—260°; die wasserfreie Substanz nimmt an der Luft
wieder 1 H₂O auf (B., H., B. 16, 2220). Ziemlich leicht löslich in kaltem, sehr leicht in heißem
Wasser; die heiße wäßrige Lösung ist orangefarben und wird beim Abkühlen wieder farblos
(B., H., B. 16, 2219). Die wasserfreie Substanz löst sich in absol. Alkohol und verd. Natron-
lauge mit gelbroter, bald verschwindender Farbe (B., H., B. 16, 2221). — Bei der Reduktion
mit Zinkstaub und heißem Eisessig und nachfolgenden Einw. von Luft, bei der Einw. von
Natriumäthylat-Lösung und bei der Einw. von freiem Hydroxylamin entstehen blaue Sub-
stanzen (B., H., B. 16, 2220, 2221; 17, 985); mit Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem
absolutem Alkohol entsteht Chinisatin-oxim-(3) (B., H., B. 17, 985).

¹⁾ Dieses Hydrat ist von BAEYER, HOMOLKA als Chinisatinsäure $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$
angesehen worden; zur Formulierung vgl. nach dem Literatur-Schluss-termin der 4. Aufl. dieses
Handbuchs [1. I. 1910] KALE, B. 44, 1460.

2.4 - Dioxo - 3 - oximino - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin, Chinisatin - oxim - (3)

$C_9H_6O_3N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C:N} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{matrix}$. B. Aus 2.4-Dioxy-chinolin durch Einw. von Natrium-nitrit und verd. Schwefelsäure (BAEYER, HOMOLKA, *B.* 16, 2216; vgl. BISCHOFF, *A.* 251, 381). Aus Chinisatin und Hydroxylamin-hydrochlorid in siedendem absolutem Alkohol (BAEY., *H.*, *B.* 17, 985). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 208° (Zers.) (BAEY., *H.*). Schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig (BAEY., *H.*, *B.* 16, 2216). Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter, in Alkalilaugen mit rot-brauner, in Alkalicarbonat-Lösungen und in Ammoniak mit grüner Farbe (Br.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig das Acetylderivat eines Py-Dioxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolins (S. 168) (BAEY., *H.*, *B.* 16, 2217). Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure 2.3.4-Trioxo-chinolin (S. 202) (BAEY., *H.*, *B.* 16, 2218). Bei der Reduktion mit alkoh. Ammoniumhydrosulfid entsteht neben anderen Produkten eine Verbindung $C_{18}H_{12}O_4N_4$ (zinnoberrotes Pulver; färbt Wolle, Seide und ungebeizte Baumwolle orange-gelb) (Br.).

1 - Methyl - 2.3.4 - trioxo - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinolin, 1 - Methyl - chinisatin

$C_{10}H_7O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CO} \end{matrix}$. B. Durch Einw. von Eisenchlorid auf 1-Methyl-3.4-dioxy-chinolon-(2) (S. 609) in heißem Alkohol (FRIEDLAENDER, MÜLLER, *B.* 20, 2015). Beim Erhitzen des Monooxims (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 120° (F., M.). — Rotgelb. F: 120—122°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

1-Methyl-2.4-dioxo-3-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1-Methyl-chinisatin-oxim-(3) $C_{10}H_7O_3N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{OH} \\ \text{N(CH}_3\text{)} \cdot \text{CO} \end{matrix}$. B. Durch Einw. von salpetriger Säure auf 1-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (FRIEDLAENDER, MÜLLER, *B.* 20, 2015). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 188°. Löslich in Alkalien mit grüner Farbe. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür 1-Methyl-3.4-dioxy-chinolon-(2).

3. 1.3.4-Trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, Phthalonimid $C_9H_5O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{matrix}$. B. Bei der Oxydation von 1.4-Dioxy-isochinolin (S. 176) (GABRIEL, COLMAN, *B.* 35, 2422) und von Carbindigo (Syst. No. 3632) (G., C., *B.* 33, 998) mit roter rauchender Salpetersäure. — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 224° (Zers.) (G., C., *B.* 35, 2422). — Löst sich in Alkalilaugen unter Bildung von Phthalonsäure und Phthalonsäure-amid-(1) (G., C., *B.* 33, 999). Liefert mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid in siedendem Wasser ein Azin $C_{15}H_9ON_3$ (Syst. No. 3882) (G., *B.* 37, 4316). Gibt mit Thiophen und konz. Schwefelsäure in Benzol eine blaue, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche, indopheninartige Verbindung $(C_{15}H_9O_2NS)_x$ (Carbindophenin); in analoger Weise entsteht bei der Einw. von Thiophthen und konz. Schwefelsäure in Eisessig eine hellgrüne, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe lösliche Verbindung $(C_{15}H_9O_2NS_2)_x$ (Carbindophthenin) (OSTER, *B.* 37, 3349, 3351).

1.3 - Dioxo - 4 - phenylhydrazono - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin (α -Benzolazo-homophthalsäure-imid) $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{C:N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{matrix}$. Vgl. 4-Benzolazo-1.3-dioxy-isochinolin, Syst. No. 3448.

2-Methyl-1.3.4-trioxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N - Methyl-phthalonimid

$C_{10}H_7O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{CO} \\ \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$. B. Bei der Oxydation von N-Methyl-tetrahydroisochinolin mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (FREUND, BECK, *B.* 37, 1944). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 186—187°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in siedendem Alkohol, fast unlöslich in siedendem Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge N-Methyl-phthalimid. Beim Eindampfen einer Lösung in 50%iger Kalilauge entsteht unter Entwicklung von Methylamin eine Verbindung $C_{15}H_{11}O_7$ (s. u.).

Verbindung $C_{15}H_{11}O_7$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Wasser). F: 199° (FREUND, BECK, *B.* 37, 1945). Schwer löslich in siedendem Wasser. — Das Bariumsalz und das Silbersalz sind krystallinisch.

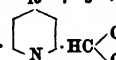
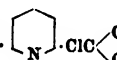
2-Methyl-1.3-dioxo-4-oximino-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{10}H_9O_3N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} C(N:OH) \cdot CO \\ | \\ CO - N \cdot CH_3 \end{array}$. B. Aus N-Methyl-phthalonimid und Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol (FREUND, BECK, B. 37, 1945). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207—208°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

2-Äthyl-1.3-dioxo-4-phenylhydrazono-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (α -Benzol-*aso*-homophthalsäure-äthylimid) $C_{17}H_{15}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} C(N:NH \cdot C_2H_5) \cdot CO \\ | \\ CO - N \cdot C_2H_5 \end{array}$. B. Durch Einw. von Benzoldiazoniumchlorid auf N-Äthyl-homophthalimid (S. 508) in alkal. Lösung (PULVERMACHER, B. 20, 2498). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139°.

2-Anilino-1.3-dioxo-4-phenylhydrazono-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{21}H_{15}O_3N_4 = C_6H_4 \begin{array}{c} C(N:NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \\ | \\ CO - N \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Aus (nicht näher beschriebenem) Phthalonsäurediäthylester und überschüssigem Phenylhydrazin in warmer alkoholisch-essigsaurer Lösung (DIECKMANN, MEISER, B. 41, 3261 Anm.). Durch Erwärmen von 1.3-Dioxo-4-phenylhydrazono-isochroman (Bd. XVII, S. 568) mit Phenylhydrazin in alkoh. Essigsäure (D., M.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 218—219°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Chloroform. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotgelber Farbe.

2. Trioxo-Verbindungen $C_{10}H_7O_3N$.

1. 1- α -Pyridyl-cyclopentantrion-(2.3.5) $C_{10}H_7O_3N$, Formel I.

1.4.4-Trichlor-1- α -pyridyl-cyclopentantrion-(2.3.5) $C_{10}H_4O_3NCl_3$, Formel II. Diese I.  II.  Konstitution wird von IMBERT (C. r. 133, 937) der Verbindung $C_{10}H_4O_3NCl_3$ (s. bei Pyridin, Bd. XX, S. 212) zugeschrieben.

2. 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-pyrrolidin bzw. **4-Oxy-2.5-dioxo-3-phenyl- Δ^2 -pyrrolin, α' -Oxy- α -phenyl-maleinsäure-imid** $C_{10}H_7O_3N = \begin{array}{c} OC - CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC - NH \cdot CO \end{array}$

bezw. $HO \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$. B. Beim Kochen von Phenyl-cyan-brenztraubensäure-äthylester mit Alkohol und konz. Salzsäure (VOLHARD, HENKE, A. 282, 77; vgl. ERLÉNMEYER, A. 271, 175). Aus α, α' -Diphenyl-ketipinsäure-amid-nitril (Bd. X, S. 912) oder seiner Sulfonsäure (Bd. XI, S. 421) beim Kochen mit Soda-Lösung (V., H., A. 282, 72). Beim Kochen von 2.4-Dioxo-5-imino-3-phenyl-pyrrolidin (S. 567) mit 5—6%iger Salzsäure (V., H., A. 282, 72). — Gelbe Schuppen. F: 216—218°; löslich in ca. 80 Tln. siedendem Wasser mit saurer Reaktion, leicht löslich in Alkohol (V., H.). — Wird durch Natronlauge in der Kälte in Phenylbrenztraubensäure, Kohlendioxid und Ammoniak, bei Siedetemperatur überwiegend in Phenylacetamid bzw. Phenylessigsäure und Oxalsäure zerlegt (V., H., A. 282, 77). Das Silbersalz liefert mit siedendem Äthyljodid α' -Äthoxy- α -phenyl-maleinsäure-imid (S. 611) (V., H., A. 282, 75). Beim Kochen mit Acetanhydrid entsteht α' -Acetoxy- α -phenyl-maleinsäure-imid (S. 611) (V., H., A. 282, 78). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine moosgrüne Färbung (V., H., A. 282, 72). — Salze: V., H., A. 282, 73. $NaC_{10}H_6O_3N + 3H_2O$. Rote Prismen (aus Wasser). — $AgC_{10}H_6O_3N$. Gelbes Pulver. Unlöslich in Wasser. — $Ca(C_{10}H_6O_3N)_2 + 6H_2O$. Purpurrote Prismen. — $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2 + H_2O$. Dunkelpurpurrote Nadeln. Wird erst bei 180° wasserfrei. — $Pb(C_{10}H_6O_3N)_2 + H_2O$. Zinnoberrotes Pulver.

2.5-Dioxo-4-imino-3-phenyl-pyrrolidin, α' -Imino- α -phenyl-bernsteinsäure-imid bzw. **2.5-Dioxo-4-amino-3-phenyl- Δ^2 -pyrrolin, α' -Amino- α -phenyl-maleinsäure-imid** $C_{10}H_7O_3N_2 = \begin{array}{c} HN : C - CH \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC - NH \cdot CO \end{array}$ bzw. $H_2N \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5$. B. Aus β -Chlor-

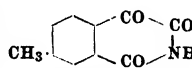
α -phenyl- γ -[α -cyan-benzal]- $\Delta^{\alpha, \beta}$ -crotonlacton (Bd. XVIII, S. 447) beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° (VOLHARD, HENKE, A. 282, 61, 80). Bei mehrtägiger Einw. von alkoh. Ammoniak auf Methylätherpulsäure-methylester (Bd. XVIII, S. 535) (SCHENCK, A. 282, 43; V., H., A. 282, 67, 80). Bei längerer Einw. von alkoh. Ammoniak auf α' -Äthoxy- α -phenyl-maleinsäure-imid (S. 611) (V., H., A. 282, 79, 80). — Goldgelbe Tafeln (aus Eisessig). F: 248° bis 249° (V., H.), 247,5° (SCH.). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser (SCH.)

2.4-Dioxo-5-imino-3-phenyl-pyrrolidin bzw. **4-Oxy-2-oxo-5-imino-3-phenyl- Δ^2 -pyrrolin** $C_{10}H_8O_2N_2 =$ $\begin{array}{c} \text{OC} - \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{HN} : \text{C} \cdot \text{NH} - \text{CO} \end{array}$ bzw. $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \\ \text{HN} : \text{C} \cdot \text{NH} - \text{CO} \end{array}$. *B.* Aus $\alpha\alpha'$ -Di-phenyl-ketipinsäure-dinitril (Bd. X, S. 912) oder besser aus dem Acetat seiner Monoenolform (Bd. X, S. 1036) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° (VOLHARD, HENKE, A. 262, 64, 68, 69). — Rote Nadeln. Schmilzt nicht bis 280° . Sehr schwer löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Löslich in Soda-Lösung, leichter in Natronlauge; wird aus den alkal. Lösungen durch Kohlendioxyd gefällt. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-pyrrolidin. Wird beim Erhitzen mit verdünntem wäßrigem Ammoniak unter Bildung von Phenylacetamid und Oxalsäure gespalten. Liefert mit Isoamylnitrit in heißem Eisessig eine Verbindung $C_{10}H_7O_4N_3$ (s. u.). — $\text{Ba}(C_{10}H_7O_4N_2)_2 + H_2O$. Rot, kristallinisch.

Verbindung $C_{10}H_7O_4N_3$. *B.* Aus 2.4-Dioxo-5-imino-3-phenyl-pyrrolidin durch Einw. von Isoamylnitrit in heißem Eisessig (VOLHARD, HENKE, A. 262, 71). — Gelbe Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 246° (Zers.). Sehr schwer löslich in absol. Alkohol, etwas leichter in Eisessig. Löslich in siedender, sehr verdünnter Salzsäure. — Wird durch Kalkwasser gelöst und nach kurzer Zeit unter Bildung von Calciumoxalat zersetzt.

3. 1.3.4-Trioxo-7-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin

$C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 1.4-Dioxy-7-methyl-isochinolin mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad (FINDEKLEE, B. 38, 3550). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 213° . — Gibt durch Behandlung mit Natriumhypochlorit in alkal. Lösung und Ansäuern des Reaktionsprodukts 6-Methyl-isatin. Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 110 – 120° 5-Methyl-phthalonsäure. Beim Auflösen in Natronlauge und vorsichtigen Ansäuern mit Salzsäure erhält man eine in Nadeln vom Schmelzpunkt 173° (Zers.) kristallisierende Substanz.



3. 1.4.3¹-Trioxo-3-äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 1.4-Dioxo-3-acetyl-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin $C_{11}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \end{array}$ ist desmotrop mit 1.4-Dioxy-3-acetyl-isochinolin, S. 611.

4. 4.5.3¹-Trioxo-3-äthyl-2-phenyl-pyrrolidin, 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{12}H_{11}O_3N = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-acetyl-pyrrolidin $C_{18}H_{15}O_3N = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Acetylbrenztraubensäure-äthylester (Bd. III, S. 747) und Benzalanilin auf dem Wasserbad (SCHIFF, GIGLI, B. 31, 1307). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 239 – 240° (Zers.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt in Benzol-Lösung mit äther. Eisenchlorid-Lösung eine blutrote Färbung.

Monoxim $C_{18}H_{15}O_3N_2 = \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C}_{18}H_{15}O_3N$. *B.* Aus 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-acetyl-pyrrolidin und überschüssigem Hydroxylamin in alkoh. Lösung (SCH., G., B. 31, 1307). — Kristalle (aus Alkohol + Benzol). F: 213 – 215° . Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

6. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$.

1. Trioxo-Verbindung $C_{10}H_8O_3N = \begin{array}{c} \text{OC} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{OC} - \text{N} \end{array}$.

„Tris-benzoylcyanid“ $C_{24}H_{15}O_3N_3 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C} - \text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{N} : \text{C} - \text{N} \end{array}$. Zur Konstitution

vgl. DIRLS, STEIN, B. 40, 1658. — *B.* Beim Erwärmen von Benzoylbromid mit Silbercyanid in wasserfreiem Äther auf dem Wasserbad (NEF, A. 287, 303; D., Sr., B. 40, 1659). Beim Einleiten von Bromwasserstoff in eine Lösung von Benzoylcyanid in absol. Äther (N., A. 287, 304). — Bläugelbe Nadeln (aus Benzol), gelbe Nadeln (aus Methyläthylketon). F: 195° (N.),

194° (Zers.) (D., St.). Unlöslich in Äther, sehr schwer in siedendem Alkohol, leicht in Chloroform und heißem Benzol (N.). — Beim Erhitzen auf 300° entsteht Benzonitril (N.). Geht beim Auflösen in siedendem Eisessig oder beim Zufügen von konz. Salzsäure zu einer heißen Lösung

in Methyläthylketon in das Hydrat $C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C \cdot C(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ (S. 630) über (D., St.).
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C \cdot NH$

Liefert beim Erwärmen mit Natriummethylat-Lösung unter Abspaltung einer Benzoylgruppe die Verbindung $C_{17}H_{11}O_3N_3$ (s. u.) (D., St.). Gibt beim Erwärmen mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad ein Phenylhydrazon (s. u.) (D., St.).

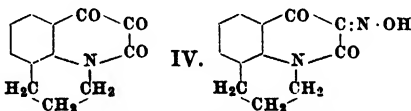
Verbindung $C_{17}H_{11}O_3N_3$. Das Mol.-Gew. ist in Phenol kryoskopisch bestimmt (DIELS, STEIN, B. 40, 1660). — B. Beim Erwärmen von Tris-benzoylcyanid mit Natriummethylat-Lösung (DIELS, STEIN, B. 40, 1660). Aus α -Oxy- β - α' -bis-benzimino-trimethylenimin (S. 599) durch Einw. von siedender verdünnter Natronlauge (D., St., B. 40, 1665). — Krystalle (aus Eisessig). F: ca. 365° (Zers.). Löslich in heißem Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin, fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln. — Gibt beim Eintragen in auf 180° erhitzte Phosphorsäure Benzoesäure und die Verbindung $C_{10}H_7O_2N_3$ (s. u.). — $NaC_{17}H_{10}O_2N_3 + H_2O$ (bei 100°). Nadeln. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in sehr verd. Alkalilauge.

Verbindung $C_{10}H_7O_2N_3$. B. Beim Eintragen der Verbindung $C_{17}H_{11}O_3N_3$ (s. o.) in auf 180° erhitzte Phosphorsäure (DIELS, STEIN, B. 40, 1661). — Blättchen (aus Wasser). Färbt sich von 220° an gelb und zersetzt sich vollständig beim Erhitzen bis auf 265°. Löslich in heißem Alkohol und Essigester; die heiße wäßrige Lösung ist gelb. — Nimmt bei längerem Aufbewahren oft eine indigoblaue Färbung an. Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Wasser. — Sulfat. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

Phenylhydrazon des Tris-benzoylcyanids $C_{30}H_{21}O_2N_6 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C \cdot C(C_6H_5) : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus Tris-benzoylcyanid und Phenylhydrazin $C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C \cdot NH$ auf dem Wasserbad (DIELS, STEIN, B. 40, 1660). — Nadeln (aus Methanol). F: 226°. Fast unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol, Essigester und Benzol.

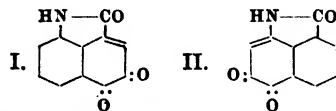
2. 2.3.4-Trioxo-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1.8-Mesoxalyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, $\alpha_1\beta_1\gamma_1$ -Trioxo-julolidin $C_{12}H_9O_3N$, Formel I.

2.4-Dioxo-3-oximino-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 1.8-[Oximino-malonyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, III.
 $\alpha_1\gamma_1$ -Dioxo- β_1 -oximino-julolidin $C_{12}H_9O_3N_2$, Formel II. B. Aus 2.4-Dioxo-1.8-trimethylen-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin (S. 522) durch Einw. von Kaliumnitrit und Eisessig (KAYSER, REISSERT, B. 25, 1200). — Rote Nadeln (aus Wasser). F: 158° (Zers.). Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol sowie in verd. Säuren; löst sich in Alkalilauge und Soda-Lösung mit grüner Farbe.



7. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$.

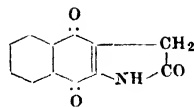
1. Lactam der 5(oder4)-Amino-naphtho-chinon-(1.2)-carbonsäure-(4(oder5), Naphthostyrylchinon $C_{11}H_7O_3N$, Formel III oder IV. B. Bei der Oxydation von Naphthostyryl (S. 328) mit Chromtrioxyd in Eisessig (EKSTRAND, J. pr. [2] 38, 183). — Rote Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 278°. Ziemlich leicht löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol. Löst sich in Alkalien mit braunroter Farbe. — Liefert mit 3.4-Diamino-toluol in Eisessig ein Azin $C_{18}H_{11}ON_3$ (Syst. No. 3884).



α -Nitro-naphthostyrylchinon $C_{11}H_7O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6(O)_2 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ | \\ CO \end{smallmatrix}$. B. Beim Er-

hitzen von Naphthostyrylchinon mit Salpetersäure (D: 1,3) (EKSTRAND, J. pr. [2] 38, 185). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: ca. 285° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Eisessig.

2. 2.4.7 - Trioxo - 2.3.4.7 - tetrahydro - 5.6 - benzo - indol, 2.4.7 - Trioxo - 4.7 - dihydro - 5.6 - benzo - indolin, 5.6 - Benzo - oxindolchinson - (4.7) $C_{15}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.



1 - Äthyl - 5.6 - benzo - oxindolchinson - (4.7) $C_{14}H_{11}O_3N =$

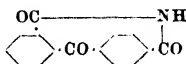
$(O)_2C_{10}H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Beim Kochen von 1-Äthyl-5.6-benzo-oxindolchinson-(4.7)-carbonsäure-(3)-äthylester mit verd. Natronlauge (LIEBERMANN, B. 33, 569). — Indigoähnliches Pulver. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien mit blauer Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, bald in Rötlichviolett übergehender Farbe, durch Wasser unverändert färbbar.

1-Benzyl-5.6-benzo-oxindolchinson-(4.7) $C_{19}H_{13}O_3N = (O)_2C_{10}H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \diagup \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \diagdown \end{smallmatrix} \text{CO}$.

B. Durch Kochen von 1-Benzyl-5.6-benzo-oxindolchinson-(4.7)-carbonsäure-(3)-äthylester mit verd. Natronlauge (LIEBERMANN, B. 33, 570). — Indigoähnliches Pulver. Gleicht der vorangehenden Verbindung.

8. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

1. Benzophenon-[dicarbonsäure-(2.4')-imid] $C_{15}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Ammoniumsalz der Benzophenon-dicarbonsäure-(2.4') beim Erhitzen auf 205° (LIMPRICHT, A. 309, 105). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 251°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Aceton. — $\text{Ba}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_3\text{N})_2$. Krystallpulver.



2. 1.4 - Dioxo - 3 - benzoyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - isochinolin $C_{16}H_{11}O_3N =$
 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO} \cdot \text{NH} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1.4-Dioxy-3-benzoyl-isochinolin, S 616.

3. 4.5 - Dioxo - 2 - phenyl - 3 - benzoyl - pyrrolidin $C_{17}H_{13}O_3N =$
 $\text{OC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{OC} \text{---} \text{NH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$

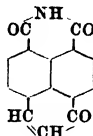
4.5 - Dioxo - 1.2 - diphenyl - 3 - benzoyl - pyrrolidin $C_{23}H_{17}O_3N =$
 $\text{OC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erhitzen von Benzoylbrenztraubensäure-äthylester mit Benzalanilin auf dem Wasserbad (SCHIFF, GIGLI, B. 31, 1308). Aus Benzoylbrenztraubensäure, Benzaldehyd und Anilin in heißem Alkohol (BORSCHKE, B. 42, 4084). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 242—244° (Zers.) (B.); zersetzt sich bei 250—252° (SCH., G.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln (SCH., G.). Leicht löslich in warmer Soda-Lösung (B.).

Monoxim $C_{23}H_{19}O_3N_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NC}_{17}\text{H}_{13}(\text{:O})_2 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$. B. Aus 4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-benzoyl-pyrrolidin und Hydroxylamin in Alkohol (SCHIFF, GIGLI, B. 31, 1308). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Zersetzt sich bei 213—215°.

1 - β - Naphthyl - 4.5 - dioxo - 2 - phenyl - 3 - benzoyl - pyrrolidin $C_{27}H_{19}O_3N =$
 $\text{OC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus Benzoylbrenztraubensäure-äthylester und Benzal-β-naphthylamin (SCHIFF, GIGLI, B. 31, 1308). — Krystalle (aus Xylol). Zersetzt sich bei 252—254°. Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Gibt mit äther. Eisenchlorid-Lösung in Benzol eine blutrote Färbung

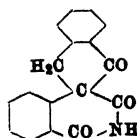
9. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$.

1. 3-Oxo-perinaphthinden-[dicarbonsäure-(6.7)-imid]¹⁾, „Pyrensäureimid“ $C_{16}H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Auflösen von Pyrensäure (Bd. X, S. 888) in Ammoniak (BAMBERGER, PHILIP, A. 240, 175). — Gelbe Blättchen. Unlöslich in kalter Natronlauge; löst sich beim Erwärmen mit gelbbrauner bis bordeauxroter Farbe.



¹⁾ Zur Bezifferung von „Perinaphthinden“ vgl. Ergw. Bd. VII/VIII, S. 391 Anm. 2.

2. [1-Oxo-hydrinden]-[1.3'-dioxo-1'.2'.3'.4'-tetrahydro-iso-chinolin]-spiran-(2.4') $C_{17}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 1.3-Dioxy-4-[2-carboxy-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin (Syst. No. 3353) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (GABRIEL, POSNER, B. 27, 2494). — Nadeln. F: 263°.



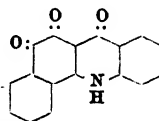
3. 4.6-Dioxo-2-phenyl-5-benzoyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridin $C_{18}H_{13}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot HC \cdot CO \cdot CH$
 $OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 4.6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin, S. 617.

4. 4.5-Dioxo-2-phenyl-3-cinnamoyl-pyrrolidin $C_{19}H_{15}O_3N$ = $OC \text{---} CH \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5$

4.5-Dioxo-1.2-diphenyl-3-cinnamoyl-pyrrolidin $C_{25}H_{19}O_3N$ = $OC \text{---} CH \cdot CO \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus Cinnamoylbrenz-
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5$ traubensäure-Äthylester und Benzalanilin in Benzol (SCHIFF, GIGLI, B. 31, 1309). — Gelblich, krystallinisch. F: 230—231°. Sehr schwer löslich. — Gibt in Benzol mit äther. Eisenchlorid-Lösung eine dunkelrote Färbung.

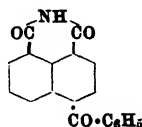
10. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_3N$.

1.2.9 - Trioxo - 1.2.9.10 - tetrahydro - 3.4 - benzo - acridin, 3.4 - Benzo - acridonchinon - (1.2) $C_{17}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von N-[Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)]-anthranilsäure mit konz. Schwefelsäure auf 190—200° (LAGODZINSKI, HARDINE, B. 27, 3073). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig oder durch Sublimation). Schmilzt oberhalb 400°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Gibt mit Alkalien braunrote Salze. — Gibt bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd in heißem Eisessig 1.2-Dioxy-3.4-benzo-acridon (S. 617).



11. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_3N$.

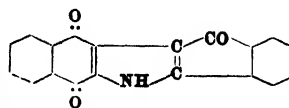
4 - Benzoyl - naphthalin - [dicarbonsäure - (1.8) - imid] $C_{19}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von [4-Benzoyl-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)]-anhydrid (Bd. XVII, S. 577) mit überschüssigem Ammoniak auf dem Wasserbad (DZIEWONSKI, DOTTA, Bl. [3] 31, 390). — Nadeln. F: 252°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem Eisessig und Benzol.



12. Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-29}O_3N$.

2.3(CO)-Benzoylen-4.5-phthalyl-pyrrol $C_{19}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

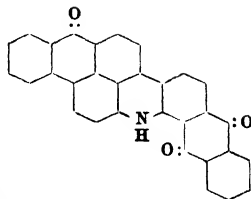
1 - Phenyl - 3.3(CO) - benzoylen - 4.5 - phthalyl - pyrrol $C_{25}H_{15}O_3N$ = $C_6H_5 \cdot NC_6H_4(O)_2$. B. Aus 3-Brom-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 900) und Anilin in Eisessig (STADLER, B. 35, 3959). — Rote Nadeln (aus Nitrobenzol oder durch Sublimation). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.



13. Trioxo-Verbindungen $C_n H_{2n-47} O_3 N$.

Trioxo-Verbindung $C_{31} H_{15} O_3 N$, s. nebenstehende Formel.

B. Aus Bz-1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-[1.9-benzanthron-(10)] (Bd. XIV, S. 180), erhalten durch Kondensation von Bz-1-Brombenzanthron (vgl. LÜTTINGHAUS, NERESHEIMER, A. 473 [1929], 259) mit 1-Amino-anthrachinon, durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd bei 240—245° oder durch Erhitzen mit alkoh. Kalilauge, Kochen der Reaktionsprodukte mit Wasser und Behandeln der Lösungen mit Luft (BASF, D. R. P. 212471; C. 1909 II, 771; *Frdl.* 9, 834). — Bläulichgrüne Blättchen (aus Nitrobenzol). Löslich in Xylol, Nitrobenzol und Chinolin sowie in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, unlöslich in Alkohol, Eisessig, Wasser, verd. Säuren und verd. Alkalien. — Färbt Baumwolle aus der blauvioletten Hydrosulfit-Küpe grün.



D. Tetraoxo-Verbindungen.

1. Tetraoxo-Verbindungen $C_n H_{2n-7} O_4 N$.



2.5-Dioxo-3.4-bis-phenylhydrazono-pyrrolidin, Bis-phenylhydrazono-bernsteinsäure-imid $C_{16} H_{13} O_4 N_5 = \begin{array}{c} C_6 H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6 H_5 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 402.

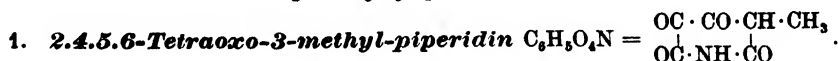
2.5-Dioxo-3.4-bis-äphenylhydrazono-pyrrolidin, Bis-diphenylhydrazono-bernsteinsäure-imid $C_{28} H_{21} O_4 N_5 = \begin{array}{c} (C_6 H_5)_2 \text{N} \cdot \text{N} : \text{C} \text{---} \text{C} : \text{N} \cdot \text{N} (C_6 H_5)_2 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XVII, S. 579.



2.4.6-Trioxo-3-[4-nitro-phenylhydrazono]-piperidin $C_{11} H_5 O_4 N_4 = \begin{array}{c} H_2 C \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6 H_4 \cdot \text{NO}_2 \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XV, S. 485.

5-Nitro-2.3.4.6-tetraoxo-piperidin (?) $C_6 H_5 O_6 N_5 = \begin{array}{c} O_2 N \cdot \text{HC} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ (?) bzw. des-
motrope Formen. *B.* Neben Dinitro-citrazinsäure beim Eintragen von Citrazinsäure (Syst. No. 3349) in mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühlte Salpetersäure (D: 1,42) (SELL, EASTERFIELD, Soc. 65, 832). — Fast farblose Krystalle mit 3 H₂O (aus Salzsäure). Zersetzt sich heftig oberhalb 200°. Fast unlöslich in Äther. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure 5-Amino-2.3.4.6-tetraoxo-piperidin (?). — $\text{NaC}_5 \text{HO}_5 \text{N}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — $\text{KC}_5 \text{HO}_5 \text{N}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$. — $\text{AgC}_5 \text{HO}_5 \text{N}_3 + \text{H}_2 \text{O}$. Citronengelbe Schuppen (aus Wasser). — $\text{Ag}_2 \text{C}_5 \text{O}_6 \text{N}_5$. Dunkelgelbes, explosives Krystallpulver.

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_6 H_5 O_4 N$.



2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-3-methyl-piperidin $C_6H_7O_3N_3 =$
 $HO \cdot N : C : C : (NH) \cdot CH \cdot CH_3$, B. Aus Methylglutazin (Syst. No. 3426) durch Einw. von
 $\begin{array}{c} OC-NH-CO \\ | \quad | \end{array}$
 Natriumnitrit und verd. Essigsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1751). — Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Gibt mit Alkalilaugen rote Lösungen. Das Natriumsalz gibt mit Ferrosulfat eine grüne Färbung.

2. 2.4.5.3¹-Tetraoxo-3-äthyl-pyrrolidin, 2.4.5-Trioxo-3-acetyl-pyrrolidin
 $C_6H_7O_4N =$
 $\begin{array}{c} OC-CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$

2.5-Dioxo-4-imino-3-acetyl-pyrrolidin $C_6H_7O_3N_2 =$
 $\begin{array}{c} HN : C-CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$ B.
 Aus α' -Imino- α -acetyl-bernsteinsäure-äthylester-amid durch Einw. von verd. Natronlauge (TRAUBE, BRAUMANN, A. 332, 135). — Tafeln (aus alkal. Lösung durch verd. Säuren). Besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt.

1-Methyl-2.5-dioxo-4-imino-3-acetyl-pyrrolidin (P) $C_7H_9O_3N_2 =$
 $HN : C-CH \cdot CO \cdot CH_3$, (?). B. Aus α' -Imino- α -acetyl-bernsteinsäure-äthylester-amid
 $\begin{array}{c} OC \cdot N(CH_3) \cdot CO \\ | \quad | \end{array}$
 durch Erwärmen mit Natriummethylat-Lösung und Methyljodid (TRAUBE, BRAUMANN, A. 332, 136). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 226—227°. Schwer löslich in absol. Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Aceton, Wasser und verd. Alkohol.

4. 2.4.5.6-Tetraoxo-3-äthyl-piperidin $C_7H_9O_4N =$
 $\begin{array}{c} OC \cdot CO \cdot CH \cdot C_2H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$

2.6-Dioxo-4-imino-5-oximino-3-äthyl-piperidin $C_7H_9O_3N_3 =$
 $HO \cdot N : C : C : (NH) \cdot CH \cdot C_2H_5$, B. Aus Äthylglutazin (Syst. No. 3426) durch Einw. von Natrium-
 $\begin{array}{c} OC-NH-CO \\ | \quad | \end{array}$
 nitrit und verd. Essigsäure (BARON, REMFRY, THORPE, *Soc.* 85, 1760). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Löslich in Alkalilauge mit roter Farbe. — Gibt in neutraler Lösung mit Ferrosulfat eine bläulichgrüne Färbung.

2. Tetraoxo-Verbindungen $C_n H_{2n-11} O_4 N$.

4-Oxo-2-methyl-3-acetyl-5-diacetylmethyl-pyrrolenin $C_{12}H_{13}O_4N =$
 $\begin{array}{c} OC-C \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot C : N : C \cdot CH_3 \end{array}$

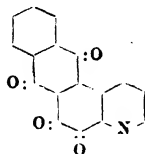
4-Imino-2-methyl-3-acetyl-5-diacetylmethyl-pyrrolenin $C_{13}H_{14}O_3N_2 =$
 $HN : C-C \cdot CO \cdot CH_3$, B. Aus β, γ -Diimino- $\alpha, \alpha, \delta, \delta$ -tetraacetyl-butan beim Lösen
 $\begin{array}{c} (CH_3 \cdot CO)_2CH \cdot C : N : C \cdot CH_3 \\ | \quad | \end{array}$
 in heißem Wasser (TRAUBE, B. 31, 2945; vgl. A. 332, 112). — Krystalle (aus Wasser). F: 194—198°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser.

3. Tetraoxo-Verbindungen $C_n H_{2n-13} O_4 N$.

1.3.4.7-Tetraoxo-1.3.4.7-tetrahydro-isoindol, 1.3.4.7-Tetraoxo-4.7-dihydro-isoindolin, Chinon-[dicarbonsäure-(2.3)-imid] $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Oxydation von
 $\begin{array}{c} O \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2 \\ | \quad | \\ CO \quad CO \\ | \quad | \\ O \quad NH \end{array}$
 [3.6-Dioxy-phthalsäure]-imid (S. 629) mit Salpetersäure-Dämpfen (THIELE, GÜNTHER, A. 349, 65). — Ziegelrote Blättchen (aus Aceton). Zersetzt sich bei 220°. Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, leicht in heißem Aceton und Eisessig. — Wird in wäßr. Suspension durch Schwefeldioxyd zu [3.6-Dioxy-phthalsäure]-imid reduziert.

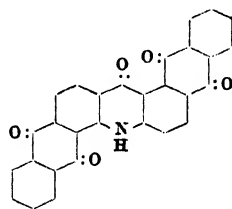
4. Tetraoxo-Verbindungen $C_nH_{2n-27}O_4N$.

7.8.1'.4'-Tetraoxo-7.8.1'.4'-tetrahydro-[naphtho-2'.3':5.6-chinolin]¹⁾, 3'.4'.9'.10'-Tetraoxo-3'.4'.9'.10'-tetrahydro-[anthraceno-2'.1':2.3-pyridin]¹⁾, 5.6-Phthalyl-chinolinchinon-(7.8), Alizarinblau $C_{17}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von Alizarinblau (S. 632) mit unterchloriger Säure oder mit verd. Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 171836; *C.* 1908 II, 470; *Frdl.* 8, 338). — Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Salzsäure mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe. — Wird sehr leicht, z. B. beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur, zu Alizarinblau reduziert.



E. Pentaoxo-Verbindungen.

[Dianthrachinono-1'.2':2.3;1'',2'':5.6-pyridon-(4)]¹⁾, 1.2;5.6-Diphthalyl-acridon, 2.1(N)-1'.2'(N)-Dianthrachinon-acridon²⁾ $C_{29}H_{13}O_5N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Anthrachinonyl-(2)]-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-amin (Bd. XIV, S. 222) durch Erhitzen mit geschmolzenem Kaliumhydroxyd auf 170° in Gegenwart von Bleioxyd (BASF, D. R. P. 192436; *C.* 1908 I, 572; *Frdl.* 9, 792). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe. — Färbt Baumwolle aus der violetten Hydrosulfit-Küpe orangerot.



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

²⁾ Dieser Name entspricht der in der neueren Patentliteratur gebräuchlichen Nomenklatur.

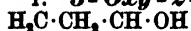
F. Oxy-oxo-Verbindungen.

1. Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-1}O_2N$.

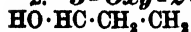
1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_9O_2N$.

1. 3-Oxy-2-oxo-piperidin, 3-Oxy-piperidon-(2) $C_6H_9O_2N$ =



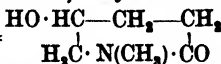
B. Aus α -Oxy- δ -amino-n-valeriansäure durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt oder durch Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure und Eindampfen der Reaktionslösung nach Entfernen der Salzsäure mit Silberoxyd (E. FISCHER, ZEMPLÉN, B. 42, 4884). — Prismen (aus Essigester). F: 141—142° (korr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Essigester, schwer in Äther und Chloroform. — Chloroplatinat. Tafeln oder Prismen. Schmilzt gegen 160° (Zers.).

2. 5-Oxy-2-oxo-piperidin, 5-Oxy-piperidon-(2) $C_6H_9O_2N$ =



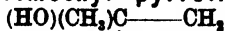
B. Beim Erhitzen von γ , δ -Dibrom-n-valeriansäure mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100° (EMMERLING, B. 32, 2683). Beim Erhitzen von δ -Chlor- γ -valerolacton (Bd. XVII, S. 236) mit 25%igem Ammoniak im Rohr auf 100° (LEUCHS, SPLETTSTÖSSER, B. 40, 304). — Süßlich schmeckende Krystalle (aus Alkohol oder Alkohol + Essigester). Monoklin (SACHS, Z. Kr. 34, 159; vgl. B. 32, 2685). F: 145° (E.), 145—146° (korr.) (L., Sp.). Ist unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar (L., Sp.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther (E.; L., Sp.), schwer löslich in Essigester (L., Sp.). — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge (L., Sp.) oder Barytwasser (E.) die entsprechenden Salze der γ -Oxy- δ -amino-n-valeriansäure.

1-Methyl-5-oxy-piperidon-(2) $C_7H_{11}O_2N$ =



B. Beim Erhitzen von δ -Chlor- γ -valerolacton mit 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung im Rohr auf 100° (LEUCHS, SPLETTSTÖSSER, B. 40, 306). — Nicht rein dargestellt. Kp_{13} : 193—195°. — Beim Kochen mit Natronlauge, Schütteln der (nicht isolierten) γ -Oxy- δ -methylamino-n-valeriansäure mit β -Naphthalinsulfochlorid in Äther und Übersättigen mit Salzsäure erhält man δ -[β -Naphthalinsulfonyl-methylamino]- γ -valerolacton (Bd. XVIII, S. 602).

2. 4-Oxy-5-oxo-2.2.4-trimethyl-pyrrolidin, 4-Oxy-2.2.4-trimethyl-pyrrolidon-(5) $C_7H_{13}O_2N$ =



B. Aus freier α -Oxy- γ -amino- α , γ -dimethyl-n-valeriansäure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt (HEINTZ, A. 192, 335; WEL, A. 232, 209) oder aus ihrem Nitril (Diacetonamin-cyanhydrin) durch Kochen mit konz. Salzsäure (H., A. 189, 236; 192, 350; W., A. 232, 208). — Nadeln oder Prismen (durch Sublimation) (H., A. 189, 238; 192, 335). F: 202° (W., A. 232, 209). Ziemlich leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, sehr schwer in Äther (H., A. 189, 238), Benzol, Ligroin und Chloroform (W., A. 232, 210). Unlöslich in Alkalien (W.). — Wird durch Phosphorpentachlorid in der Kälte in eine Verbindung $C_7H_{13}ONCl$ vom Schmelzpunkt 158° übergeführt (W., A. 232, 210). Absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur $\frac{1}{4}$ Mol HCl, das bei 100—110° entweicht (H., A. 192, 354). Liefert, in Salpetersäure (D: 1,3) gelöst, bei längerem Einleiten von Stickoxyden α -Oxy- α , γ -trimethyl-butyrolacton (Bd. XVIII, S. 4) (H., 192, 356; vgl. KOHN, M. 30, 404). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man

eine Verbindung $C_7H_{11}ON$ (s. u.) (W., A. 332, 211). Wird beim Kochen mit Barytwasser zu α -Oxy- γ -amino- α , γ -dimethyl-n-valeriansäure aufgespalten (H., A. 192, 329). Ist beständig gegen Methyljodid bei 160° sowie gegen siedendes Acetanhydrid und Acetylchlorid (W., A. 332, 210).

Verbindung $C_7H_{11}ON$ [vielleicht 5-Oxo-2.2.4-trimethyl- Δ^3 -pyrrolin

$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot C \equiv CH \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array} \Bigg].$$
 Dampfdichte-Bestimmung: WEIL, A. 332, 211. — B. Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (W.). — F: 141,5°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol die nachfolgende Verbindung.

Verbindung $C_7H_{11}ON$ [vielleicht „Oxytrimethylpyrrolin“
$$\begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \equiv CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array} \Bigg].$$

B. Bei der Reduktion der Verbindung $C_7H_{11}ON$ (s. o.) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 180° oder besser mit Natrium und Alkohol (WEIL, A. 332, 212). — Krystalle. F: 79,5°. Kp: 220°. Sublimiert schon bei niedriger Temperatur. Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 2.2.4-Trimethyl-pyrrolidin (?) (Bd. XX, S. 110). Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure ein Nitrosamin $C_7H_{11}O_2N_2$ (gelbe Blättchen; F: 98°).

3. 3-Oxy-4-oxo-2.2.6.6-tetramethyl-piperidin, 3-Oxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4) $C_9H_{17}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \cdot CO \cdot CH \cdot OH \\ | \\ (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$

5-Brom-3-benzoyloxy-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4) $C_{16}H_{20}O_3NBr = BrHC \cdot CO \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$

$$\begin{array}{c} | \\ (CH_3)_2C \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \end{array}$$
. B. Beim Erwärmen von 3.5-Dibrom-2.2.6.6-tetramethyl-piperidon-(4) mit Silberbenzoat in Chloroform-Lösung (PAULY, B. 31, 672). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 114°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leichter in Alkohol, Äther und Aceton.

4. 2-Oxy-6-oxo-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidin, 2-Oxy-2.3-dimethyl-4-isopropyl-piperidon-(6) bzw. β -Isopropyl- γ -acetyl-n-valeriansäure-amid $C_{10}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CH_3 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C(OH) \cdot CH_3 \end{array}$ bzw. $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH[CH(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, „Oxythujamenthonisoxim“. B. Bei der Oxydation von 2.3-Dimethyl-4-isopropyl-piperidon-(6) mit einem Überschuß von Permanganat in warmer wäßriger Lösung, neben β -Isopropyl-lävulinsäure (WALLACH, A. 336, 277). — Krystalle (aus verd. Methanol). F: 173—174°. — Gibt bei weiterer Oxydation mit Permanganat β -Isopropyl-lävulinsäure. Beim Kochen mit 20%iger Salzsäure entsteht anscheinend „Thujamethoketonsäure“ (Bd. III, S. 722).

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-3}O_2N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_4H_5O_2N$.

1. 2-Oxy-5-oxo- Δ^1 -pyrrolin, 2-Oxy- Δ^1 -pyrrolon-(5) $C_4H_5O_2N = \begin{array}{c} H_2C \equiv CH_2 \\ | \\ OC \cdot N \cdot C \cdot OH \end{array}$
 ist desmotrop mit 2.5-Dioxo-pyrrolidin, Succinimid, S. 369.

2. Äthoxy- Δ^1 -pyrrolon-(5), O-Äthyl-succinimid $C_6H_9O_2N = \begin{array}{c} H_2C \equiv CH_2 \\ | \\ OC \cdot N \cdot C \cdot O \cdot C_2H_5 \end{array}$

B. Bei wochenlangem Aufbewahren von Succinimid-silber mit Äthyljodid in wasserfreiem Chloroform (COMSTOCK, WHEELER, Am. 13, 522). — Kp₂₀: 144—146° (geringe Zers.). — Scheidet an feuchter Luft Succinimid ab. Bei Einw. von Anilin entsteht das Monoanil des Succinimids.

2-Propyloxy- Δ^1 -pyrrolon-(5), O-Propyl-succinimid $C_7H_{11}O_3N =$
 H_2C-CH_2
 $OC:N:C \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. B. Bei langem Aufbewahren von Succinimid-silber mit Propyljodid
 in wasserfreiem Chloroform (COMSTOCK, WHEELER, *Am.* 13, 523). — Flüssig. Kp_{10} : 153°
 bis 154°. — Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Reagiert mit Anilin
 wie die vorangehende Verbindung.

2. 4-Oxy-2-oxo- Δ^3 -pyrrolin, 4-Oxy- Δ^3 -pyrrolon-(2) (Tetramsäure)
 $C_4H_5O_3N =$ $\begin{array}{c} HO \cdot C = CH \\ | \\ H_2C \cdot NH \cdot CO \end{array}$. Vgl. 2.4-Dioxo-pyrrolidin, S. 389.

2. x-Oxy-3-oxo-nortropan, x-Oxy-nortropinon $C_7H_{11}O_2N = HNC_7H_9(O) \cdot OH$.

x.x.x-Tribrom-x-acetoxy-tropinon $C_{10}H_{13}O_5NBr_3 = CH_3 \cdot NC_7H_9Br_3(O) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$.
 B. Beim Behandeln von x.x.x.x-Tetrabrom-tropinon (S. 280) in Eisessig mit Silberacetat
 (WILLSTÄTTER, *B.* 30, 2707). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol).
 F: 148°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig und
 Benzol, ziemlich leicht in Äther.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{13}O_2N$.

1. 5-Oxy-6-oxo-2.2.4-trimethyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin $C_8H_{13}O_2N =$
 $HO \cdot C : C(CH_3) \cdot CH_2$
 $OC-NH-C(CH_3)_2$ ist desmotrop mit 5.6-Dioxo-2.2.4-trimethyl-piperidin, S. 394.

2. 3-Oxy-2-oxo-piperolidin, 3-Oxy-piperolidon-(2) $C_8H_{13}O_2N =$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$
 $H_2C \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO$ \searrow $CH \cdot OH$. B. Durch Reduktion von α -Oxy- β -[pyridyl-(2)]-propionsäure
 mit Natrium und Alkohol und Kochen der (nicht isolierten) α -Oxy- β -[piperidyl-(2)]-propion-
 säure mit Wasser (LÖFFLER, KAIM, *B.* 42, 100). — Krystalle (aus Aceton). F: 129—130°.
 Kp : 304—305°; Kp_{18} : 183—184°. — $C_8H_{13}O_2N + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 89—90°. Sehr
 leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_8H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 92—94°.
 Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_2N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_5O_2N$.

1. 6-Oxy-2-oxo-1.2-dihydro-pyridin, 6-Oxy-pyridon-(2) $C_8H_5O_2N =$
 $HC:CH \cdot CH$
 $OC-NH \cdot C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.6-Dioxy-pyridin, S. 161.

1-Äthyl-6-oxy-pyridon-(2) $C_7H_7O_2N =$ $\begin{array}{c} HC=CH-CH \\ | \\ OC \cdot N(C_2H_5) \cdot C \cdot OH \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Äthyl-
 2.6-dioxo-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin, S. 406.

2. 5-Oxy-2-oxo-1.2-dihydro-pyridin, 5-Oxy-pyridon-(2) $C_8H_5O_2N =$
 $HC:CH \cdot C \cdot OH$
 $OC-NH \cdot CH$ ist desmotrop mit 2.5-Dioxy-pyridin, S. 161.

3. 4-Oxy-2-oxo-1.2-dihydro-pyridin, 4-Oxy-pyridon-(2) $C_8H_5O_2N =$
 $HC:C(OH) \cdot CH$
 $OC-NH-CH$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxy-pyridin, S. 160 (vgl. a. No. 5).

1-Methyl-4-oxy-pyridon-(2) $C_8H_7O_2N =$ $\begin{array}{c} HC:C(OH) \cdot CH \\ | \\ OC \cdot N(CH_3) \cdot CH \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Methyl-
 2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-pyridin, S. 405.

4. 2-Oxy-4-oxo-1.4-dihydro-pyridin, 2-Oxy-pyridon-(4) $C_8H_5O_2N =$
 $HC \cdot CO \cdot CH$
 $HC \cdot NH \cdot C \cdot OH$ ist desmotrop mit 2.4-Dioxy-pyridin, S. 160 (vgl. a. No. 5).

5. **4-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-pyridin, 4-Oxy-pyridon-(2)** $C_5H_5O_2N =$
 $HC:C(OH):CH$ oder **2-Oxy-4-oxo-1,4-dihydro-pyridin, 2-Oxy-pyridon-(4)**
 $OC-NH-CH$
 $C_5H_5O_2N = \begin{array}{c} HC \cdot CO \cdot CH \\ HC \cdot NH \cdot C \cdot OH \end{array}$

1-Phenyl-3,5-dichlor-4-methoxy-pyridon-(2) $C_{12}H_9O_2NCl_2 = \begin{array}{c} ClC:C(O \cdot CH_3) \cdot CCl \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \end{array}$
 oder **1-Phenyl-3,5-dichlor-2-methoxy-pyridon-(4)** $C_{12}H_9O_2NCl_2 = \begin{array}{c} ClC \cdot CO \cdot CCl \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot O \cdot CH_3 \end{array}$
B. Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-3,5-dichlor-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-pyridins (S. 405) beim Behandeln mit Methyljodid (ZINCKE, FUCHS, A. 267, 35). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136°.

1-Phenyl-3,5-dichlor-4-acetoxy-pyridon-(2) $C_{13}H_9O_3NCl_2 = \begin{array}{c} ClC:C(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CCl \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \end{array}$
 oder **1-Phenyl-3,5-dichlor-2-acetoxy-pyridon-(4)** $C_{13}H_9O_3NCl_2 = \begin{array}{c} ClC \cdot CO \cdot CCl \\ HC \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$
B. Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3,5-dichlor-4,6-dioxo-tetrahydro-pyridin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3367) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ZINCKE, FUCHS, A. 267, 32). — Blättchen (aus Eisessig). F: 143°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Eisessig, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in Wasser und Benzin.

6. **3-Oxy-4-oxo-1,4-dihydro-pyridin, 3-Oxy-pyridon-(4) (Pyrokomenaminsäure)** $C_5H_5O_2N = \begin{array}{c} HC \cdot CO \cdot C \cdot OH \\ HC \cdot NH \cdot CH \end{array}$ ist desmotrop mit 3,4-Dioxy-pyridin, S. 161.

1-Äthyl-3-oxy-pyridon-(4) (Äthylpyromekonaminsäure) $C_7H_9O_2N =$
 $HC-CO-C \cdot OH$
 $HC \cdot N(C_2H_5) \cdot CH$ ist desmotrop mit 1-Äthyl-3,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydro-pyridin, S. 405.

1-Äthyl-3-acetoxy-pyridon-(4), Acetyläthylpyromekonaminsäure $C_9H_{11}O_3N =$
 $HC-CO-C \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$
 $HC \cdot N(C_2H_5) \cdot CH$
B. Beim Erhitzen von 1-Äthyl-5-oxy-pyridon-(4)-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3371) mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 160° (MENNEL, J. pr. [2] 32, 181). — Prismen mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). Schmilzt benzolfrei bei 140°.

2. 2-Oxy-6-oxo-3-methyl-5,6-dihydro-pyridin $C_6H_7O_2N = \begin{array}{c} H_3C \cdot CH \cdot C \cdot CH_3 \\ OC \cdot N \cdot C \cdot OH \end{array}$
 ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-3-methyl-pyridin, S. 165.

5,5-Dibrom-2-oxy-6-oxo-3-methyl-5,6-dihydro-pyridin $C_6H_5O_2NBr_2 =$
 $Br_2C \cdot CH \cdot C \cdot CH_3$
 $OC \cdot N \cdot C \cdot OH$ ist desmotrop mit 5,5-Dibrom-2,6-dioxo-3-methyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin, S. 411.


3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{11}O_2N$.

1. **6-Oxy-4-oxo-2,5,5-trimethyl-4,5-dihydro-pyridin** $C_8H_{11}O_2N =$
 $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH$
 $HO \cdot C : N \cdot C \cdot CH_3$ ist desmotrop mit 4,6-Dioxy-2,5,5-trimethyl-1,4,5,6-tetrahydro-pyridin, S. 414.


2. **2-Oxy-3-oxo-2-methylen-nortropin, 2-Oxymethylen-nortropinon** $C_8H_{11}O_2N$, Formel I.
 I. $\begin{array}{c} H_2C-CH-C \cdot CH \cdot OH \\ | \quad | \quad | \\ NH \quad CO \\ | \quad | \\ H_2C-CH-CH_3 \end{array}$ II. $\begin{array}{c} H_2C-CH-C \cdot CH \cdot OH \\ | \quad | \quad | \\ N \cdot CH_3 \quad CO \\ | \quad | \\ H_2C-CH-CH_3 \end{array}$

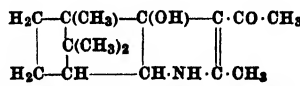
2-Oxymethylen-tropinon $C_8H_{13}O_2N$, Formel II, ist desmotrop mit 2-Formyl-tropinon, S. 415.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_2N$.1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{11}O_2N$.


1. **2¹-Oxy-2³-oxo-2-butyl-pyridin, α -Oxy- γ -oxo- α -[α -pyridyl]-butan, Acetonyl- α -pyridyl-carbinol**  $\cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 2-Acetoacetyl-pyridin mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (MICKO, M. 17, 457). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 74°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Essigester, schwer in Petroläther. — Bei der Oxydation mit Permanganat erhält man Picolinsäure. Verharzt bei Einw. von Alkalien. — $2C_9H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus verd. Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in Wasser.

Oxim $C_9H_{11}O_2N_2 = C_8H_9N \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$. B. Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Hydroxylamin (MICKO, M. 17, 459). — Prismen (aus Benzol). F: 120°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser, sehr schwer in Petroläther.

2. **3¹-Oxy-3³-oxo-3-butyl-pyridin, α -Oxy- γ -oxo- α -[β -pyridyl]-butan, Acetonyl- β -pyridyl-carbinol**  $\cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, $C_9H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 3-Acetoacetyl-pyridin mit Zinkstaub und 20%iger Essigsäure (FERENCZY, M. 18, 681). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 115—117° (unkorr.). — $C_9H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$. Gelbliches Krystallpulver. F: 143—145° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Salzsäure.

2. **3-Oxy-5-methyl-4-acetyl-2,3-dihydro-[bornyleno-3':2':2,3-pyrrol]¹⁾** $C_{15}H_{23}O_2N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei 24-stündigem Aufbewahren von Acetylaceton-  $H_2C-C(CH_3)-C(OH)-C \cdot CO \cdot CH_3$ mono-[campheryl-(3)-imid] (Bd. XIV, S. 13) mit 1 Mol Natriumäthylat in alkoh. Lösung (DUDEN, TREFF, A. 313, 33). — Blättchen (aus Methanol). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Geht beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig sowie beim Erhitzen auf 120° in 5-Methyl-4-acetyl-[bornyleno-3':2':2,3-pyrrol] (S. 301) über.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_2N$.1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

1. **3-Oxy-2-oxo-indolin, Dioxindol (Hydrindinsäure)**  $C_8H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Literatur: G. HELLER, Über Isatin, Isatyd, Dioxindol und Indophenin in AHRENS' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Neue Folge, Heft 5 [Stuttgart 1931].

B. Bei der Reduktion von 2-Nitro-mandelsäure mit Zinkstaub in 34%iger Essigsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (HELLER, B. 37, 949). Bei der Reduktion von Isatin oder Isatyd (Syst. No. 3637) mit 5%igem Natriumamalgam in Wasser (KNOP, Z. 1885, 273; J. pr. [1] 97, 65; BAEYER, K., A. 140, 9). Beim Kochen einer Lösung von Isatin in sehr verd. Salzsäure mit Zinkstaub (BAEY., B. 12, 1309). Beim Erhitzen von Isatin bezw. Isatyd mit Zinkstaub in Essigsäure (HELLER, B. 37, 941, 946). — Krystalle (aus Alkohol). Schmeckt bitter (H., B. 37, 946). Monoklin (BECKENKAMP, Z. Kr. 40, 600; vgl. RAMMELSBERG, A. 140, 10; Groth, Ch. Kr. 5, 564). Zersetzt sich von 130° an; F: 180° (BAEY., K.), gegen 170° (H., B. 37, 946), 167—168° (MARSHALL, B. 45 [1912], 583). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 915,3 kcal/Mol (D'ALADERN, C. r. 118, 1458). Löslichkeit in Wasser: BAEY., K.; H., B. 37, 950. Löslich in ca. 10 Tln. siedendem Alkohol, löslich in Äther (BAEY., K.). Unlöslich in verd. Salzsäure, leicht löslich in konz. Salzsäure (H., B. 37, 946). Dioxindol liefert ein Hydrochlorid und ein Sulfat und gibt auch mit Basen Salze (BAEY., K., A. 140, 12, 14). — Beim Erhitzen von Dioxindol auf 195° entsteht Anilin (BAEY., K., A. 140, 11). Wird in geschmolzenem Zustand (HELLER, B. 37, 946) sowie in wäsr. Lösung (BAEY., K., A. 140, 10; H.) durch Luft leicht zu Isatyd oxydiert. Gibt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung Oxindol (BAEY., K., A. 140, 29). Dioxindol liefert beim Chlorieren in wäsr. Lösung α -Chlor-

¹⁾ Zur Bezifferung vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

dioxindol und x.x-Dichlor-dioxindol; verhält sich analog beim Bromieren (BAEY., K., A. 140, 18). Gibt beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 2.3-Dichlor-indol (BAEY., B. 12, 458). Reagiert heftig mit Salpetersäure (D: 1,2) (BAEY., K., A. 140, 13, 20). Bei vorsichtigem Behandeln mit N_2O_5 in absol. Alkoholerhält man N-Nitroso-dioxindol (?) (S. 580), bei längerer Einw. von salpetriger Säure in Alkohol entsteht Benzoessäureäthylester (BAEY., K., A. 140, 21). Bei anhaltendem Kochen mit Glycerin bildet sich Bis-[indol-(3)]-indigo (KNOP, J. pr. [1] 97, 78; DORNIER, MARTINET, Bl. [4] 33 [1923], 786). Durch heiße verdünnte Natronlauge wird Dioxindol zu einer Säure vom Schmelzpunkt 221° aufgespalten (Krystalle aus Aceton + Benzol; schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln außer Eisessig) (H., B. 37, 948). Dioxindol liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid O-Acetyl-dioxindol (SUIDA, B. 12, 1326; vgl. H., LAUTH, B. 62 [1929], 346, 350). Gibt beim Behandeln mit 2 Tln. Benzoylchlorid in Pyridin-Lösung O-Benzoyl-dioxindol, mit 3 Tln. Benzoylchlorid in verd. Natronlauge Dibenzoyldioxindol (s. u.) (H., B. 37, 947). Bei anhaltendem Kochen mit Phenylhydrazin bildet sich Isatin- β -phenylhydrazon (H., B. 37, 941, 948; vgl. a. MARTINET, C. r. 168, 690). Dioxindol kondensiert sich in Soda-Lösung mit 3-Oxy-thionaphthen zu einer Leukoverbindung, die bei der Oxydation in einen roten Küpenfarbstoff übergeht (KALLE & Co., D. R. P. 213714; C. 1909 II, 1096; *Frdl.* 9, 593). — Gibt mit Thiophen und konz. Schwefelsäure allmählich eine blaue Färbung (H., B. 37, 946).

$C_8H_6O_2N + HCl$. Krystalle. F: 156° (HELLER, B. 37, 946). Leicht löslich in Wasser (BAEYER, KNOP, A. 140, 13). — $C_8H_6O_2N + H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (B., K.). — $NaC_8H_4O_2N + 2H_2O$. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther (B., K.). Zersetzt sich bei 120° (B., K.). — Kupfersalz. Blaue Rhomboeder. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (B., K.). — $AgC_8H_4O_2N$. Krystalle. Leicht zersetzlich (B., K.). — $Ag_2C_8H_4O_2N + AgC_8H_4O_2N + 5H_2O$ (?). Gelblicher, krystallinischer Niederschlag. Ist am Licht beständiger als das vorangehende Salz (B., K.). — $Ba(C_8H_4O_2N)_2 + 4H_2O$. Würfel. Zersetzt sich bei 160° (B., K.). Schwer löslich in Wasser und verd. Alkohol (B., K.). — $PbC_8H_4O_2N + 2H_2O$. Prismen. Wird bei 90° braun, gibt bei 130° noch kein Wasser ab (B., K.).

Indin von Knop $C_{16}H_{10}O_2N_2$ ist Bis-[indol-(3)]-indigo (Syst. No. 3599).

Dibenzoyldioxindol $C_{22}H_{14}O_4N$. B. Beim Schütteln von Dioxindol mit einem Überschuß von Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (HELLER, B. 37, 947). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170° . Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig, Chloroform und Aceton.

O-Acetyl-dioxindol $C_{10}H_6O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$. Zur Konstitution vgl. HELLER, LAUTH, B. 62 [1929], 346, 350. — B. Aus Dioxindol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 140° (SUIDA, B. 12, 1326) oder bei Gegenwart von wenig konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad (H., L., B. 62, 350). — Prismen (aus Wasser). F: 127° (S.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (S.). — Einw. von kaltem Barytwasser: S. Geht beim Behandeln mit Phenylhydrazin schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Isatin- β -phenylhydrazon über (H., L.).

O-Benzoyl-dioxindol $C_{18}H_{11}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Aus dem inakt. Äthylester bzw. Amid der Benzoyl-2-nitro-mandelsäure durch Erwärmen mit Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Salzsäure auf 65° (HELLER, B. 39, 2338). Beim Behandeln von Dioxindol mit Benzoylchlorid in Pyridin-Lösung (H., B. 37, 947). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 134° (H., B. 37, 947). Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, leicht in Benzol und Äther, schwer in Ligroin; löslich in verd. Natronlauge (H., B. 37, 947).

N-Methyl-dioxindol $C_9H_8O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Beim Erwärmen von N-Methyl-isatin mit Zinkstaub und verd. Salzsäure (COLMAN, A. 248, 121). — Nadeln oder Prismen (aus Benzol). F: $149-151^\circ$. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Wird in wäßriger oder alkoholischer Lösung durch Luft in N-Methyl-isatin zurückverwandelt.

N-Äthyl-dioxindol $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Beim Erwärmen von N-Äthyl-isatin mit Zinkstaub und Salzsäure (MICHAELIS, B. 30, 2814). — Prismen (aus Benzol). F: $154-155^\circ$. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Wird durch Luft in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt.

N-Propyl-dioxindol $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{CO}$. B. Durch Reduktion von N-Propyl-isatin mit Zinkstaub und Salzsäure (MICHAELIS, B. 30, 2817). — Wurde nicht rein erhalten. Gelbe Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 70° . — Ist sehr leicht oxydierbar.

1.3-Dioxy-2-oxo-indolin bzw. **1.2.3-Trioxo-indol** $C_8H_7O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(OH)} \\ \diagup \text{N(OH)} \end{smallmatrix} > \text{CO}$

bzw. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \diagup \text{N(OH)} \end{smallmatrix} > \text{C} \cdot \text{OH}$, **N-Oxy-dioxindol**. *B.* Man behandelt eine Lösung von 2-Nitromandelsäure in verdünntem Ammoniak bei Gegenwart von Ammoniumchlorid mit Zinkstaub und säuert die Reaktions-Lösung nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Aufbewahren mit Salzsäure an (HELLER, *B.* 42, 473; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 184693, 184694, 189841, 191855, 195812; *C.* 1907 II, 198, 199; 1908 I, 426, 782, 1436; *Frdl.* 8, 427; 9, 517, 167, 168). — Prismen (aus Wasser). Beginnt gegen 167° sich zu zersetzen; *F.*: 172° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Eisessig, schwerer in Chloroform, Benzol und Äther, sehr schwer in Ligroin (H.). Löslich in konz. Salzsäure und in Natronlauge (H.). Läßt sich in wäßr. Lösung mit Alkali wie eine einbasische Säure titrieren (H., *B.* 42, 472). — N-Oxy-dioxindol geht beim Erhitzen in Isatin über (K. & Co., D. R. P. 184693). Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Kälte fast augenblicklich (H.). Gibt beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Eisessig + Aceton N-Oxyisatin und Isatin, in verd. Natronlauge o.o'-Azoxybenzoesäure (Bd. XVI, S. 644) (H.). Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig Dioxindol (als Isatyd isoliert) (H.). Bei Luftzutritt wird N-Oxy-dioxindol durch Erwärmen mit Soda-Lösung oder durch längeres Aufbewahren in verd. Natronlauge in Anthroxansäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ (Syst. No. 4308) und

Isatin (bzw. Isatinsäure) übergeführt; ist die freie Alkalimenge genügend gering, so entsteht nur Anthroxansäure (H.). Die Umwandlung in Isatin wird auch durch Erwärmen mit Acetanhydrid bewirkt (K. & Co., D. R. P. 184694; H.). Beim Erwärmen mit Hydrazinsulfat in wäßr. Natriumacetat-Lösung auf 50° erhält man N-Oxy-dioxindol-hydrason (s. u.) und Isatin- β -hydrason (H., *B.* 42, 478; vgl. H., *B.* 49 [1916], 2762 Anm. 2). Beim Schütteln der wäßr. Lösung mit Acetanhydrid in der Kälte bildet sich N-Acetoxy-dioxindol (H., *B.* 42, 477). Behandlung mit Benzoylchlorid führt in verd. Natriumacetat-Lösung zu N-Benzoyloxy-dioxindol, in Pyridin-Lösung zu einer Verbindung vom Schmelzpunkt 152° (Prismen; schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Essigester) (H., *B.* 42, 478). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure entsteht eine Verbindung $C_{30}H_{17}N_5$ (s. u.); bei längerer Einw. in der Kälte erhält man Isatin- β -phenylhydrason und eine Verbindung vom Schmelzpunkt 172° (H., *B.* 42, 479). — N-Oxy-dioxindol gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine blaue Färbung (H., *B.* 42, 474).

Verbindung $C_{30}H_{17}N_5$. Zur Konstitution vgl. HELLER, LAUTH, *B.* 62 [1929], 346. — *B.* Beim Erwärmen von N-Oxy-dioxindol mit Phenylhydrazin in verd. Essigsäure auf 50 – 60° (H., *B.* 42, 479). — Fast farblose Blätter (aus Alkohol). *F.*: 226° . Leicht löslich in Aceton und Essigester. Unlöslich in Alkalien. — Spaltet beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure Phenylhydrazin ab.

N-Acetoxy-dioxindol $C_{10}H_9O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(OH)} \\ \diagup \text{N(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von N-Oxy-dioxindol mit Acetanhydrid in der Kälte (HELLER, *B.* 42, 477). — Prismen (aus Benzol + Petroläther). Wird bei ca. 100° rot; schmilzt gegen 125° . Leicht löslich in Aceton und Eisessig, löslich in Chloroform, Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Ligroin. — Wird beim Kochen mit Wasser allmählich in Isatin verwandelt. Beim Aufbewahren der grünlichvioletten Lösung in verd. Natronlauge oder der roten Lösung in Soda-Lösung erfolgt Aufspaltung zu Isatinsäure.

N-Benzoyloxy-dioxindol $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(OH)} \\ \diagup \text{N(O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix} > \text{CO}$. *B.* Beim Schütteln von N-Oxy-dioxindol mit Benzoylchlorid in verd. Natriumacetat-Lösung (HELLER, *B.* 42, 478). — Kristalle (aus Benzol). *F.*: 126° . Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol.

N-Oxy-dioxindol-hydrason $C_8H_9O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(OH)} \\ \diagup \text{N(OH)} \end{smallmatrix} > \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH}_2$. Zur Konstitution vgl. HELLER, *B.* 49 [1916], 2762 Anm. 2. — *B.* Beim Erwärmen von N-Oxy-dioxindol mit Hydrazinsulfat in verd. Natriumacetat-Lösung auf 50° (HELLER, *B.* 42, 478). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 243° . Leicht löslich in heißem Alkohol, etwas schwerer in Äther, Chloroform und Aceton. Unlöslich in Natronlauge. Gibt mit Salzsäure ein farbloses Hydrochlorid, das durch Wasser zerlegt wird.

N-Nitroso-dioxindol (?) $C_8H_9O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH(OH)} \\ \diagup \text{N(NO)} \end{smallmatrix} > \text{CO}$ (?). *B.* Bei vorsichtigem Behandeln von Dioxindol mit N_2O_5 in absol. Alkohol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat (BAEYER, KNOP, *A.* 140, 21). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 300 – 310° . Sublimiert bei 340° in farblosen Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Ferro-

sulfat und Kalilauge eine Verbindung $C_8H_6O_2N_2$ (s. u.), bei der Reduktion mit Natriumamalgam in wäbr. Lösung eine Verbindung $C_8H_6ON_2$ (s. u.). Gibt mit Brom in wäbr. Lösung N-Nitroso-*x,x*-dibrom-dioxindol (?) (s. u.). — $NH_4C_8H_6O_2N_2$. Blätter mit $\frac{1}{2}H_2O$. Sehr schwer löslich in Wasser. — $Ag_2C_8H_6O_2N_2$. Gelblicher Niederschlag. — $BaC_8H_6O_2N_2$. Krystalle. Löslich in siedendem Wasser.

Verbindung $C_8H_6O_2N_2$. B. Bei kurzem Kochen von N-Nitroso-dioxindol (?) mit Ferro-sulfat und verd. Kalilauge (BAEY., K., A. 140, 26). — Nadeln. Sublimiert bei 260° in Tafeln; F: 300° . Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol. Unlöslich in Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam die nachfolgende Verbindung. — $Ag_2C_8H_6O_2N_2$. Krystalle.

Verbindung $C_8H_6ON_2$. B. Aus N-Nitroso-dioxindol (?) oder der vorangehenden Verbindung bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser (BAEYER, KNOP, A. 140, 27). — Würfel mit $\frac{1}{2}H_2O$ (aus Alkohol). Sublimiert bei 220° in Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — $Ba(C_8H_6ON_2)_2$. Weißer Niederschlag.

x-Chlor-dioxindol $C_8H_6O_2NCl$. B. Beim Einleiten von Chlor in eine kalte gesättigte Lösung von Dioxindol in Wasser (BAEYER, KNOP, A. 140, 18). — Gelbliche Nadeln. Wird bei 80° bräunlich, sublimiert bei höherer Temperatur. Ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich als Dioxindol.

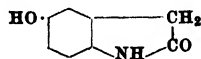
x,x-Dichlor-dioxindol $C_8H_4O_2NCl_2$. B. Bei längerer Einw. von Chlor auf eine kalt-gesättigte wäßrige Lösung von Dioxindol (BAEYER, KNOP, A. 140, 19). — Schmutzig grüne Schuppen. Beginnt bei 75° sich zu zersetzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

x-Brom-dioxindol $C_8H_6O_2NBr$. B. Neben *x,x*-Dibrom-dioxindol beim Bromieren von Dioxindol in wäbr. Lösung (BAEYER, KNOP, A. 140, 19). — Gelbliche Nadeln. Wird bei 130° violett; F: 165° . Sublimiert bei 180° in gelblichen Flittern. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

x,x-Dibrom-dioxindol $C_8H_4O_2NBr_2$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Rötlichgelbe Blättchen. Bräunt sich bei 115° , schmilzt bei 170° und sublimiert in dunkelroten Nadeln (BAEYER, KNOP, A. 140, 19). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Löslich in Kalilauge mit dunkelroter Farbe.

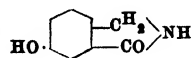
N - Nitroso - *x,x* - dibrom - dioxindol (?) $C_8H_4O_2N_2Br_2$. B. Beim Behandeln von N-Nitroso-dioxindol mit Brom in wäbr. Lösung (BAEYER, KNOP, A. 140, 24). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Alkohol). F: 275° . Sublimiert in Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Unlöslich in Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure und in rauchender Salpetersäure.

2. 5-Oxy-2-oxo-indolin, 5-Oxy-oxindol $C_8H_6O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen.



1-Methyl-5-äthoxy-oxindol $C_{11}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \diagdown CO$. B. Aus dem Natriumsalz der 1-Methyl-5-äthoxy-indol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3380) durch kurzes Kochen mit Salzsäure (HINSBERG, B. 41, 1371). — Bitter schmeckende Prismen (aus Wasser) oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94° . Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Salzsäure. — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure eine gelbe Abscheidung, die rasch in eine rote, alkohollösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 254° (Zers.) übergeht.

3. 6-Oxy-1-oxo-isoindolin, 6-Oxy-phthalimidin $C_8H_6O_2N$, s. nebenstehende Formel.



2-Phenyl-4.5.7-tribrom-6-oxy-phthalimidin $C_{14}H_9O_2NBr_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ N \end{smallmatrix} \diagdown CO$. B. Beim Erwärmen von 3.4.6-Tribrom-5-oxy-2-brommethylbenzoesäure mit Anilin (ZINKE, FISCHER, A. 350, 262). — Nadeln (aus Eisessig). F: 220° . Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol in der Wärme. Unlöslich in Alkalien.

O-Acetylderivat $C_{16}H_{19}O_3NBr_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ N \end{smallmatrix} \diagdown CO$. B. Beim Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetanhydrid und Natriumacetat (ZINKE, FISCHER, A. 350, 262). — Nadeln (aus Eisessig). F: $225-226^\circ$. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol und heißem Eisessig.

2. Qxy-oxo-Verbindungen $C_6H_5O_2N$.

1. **3-Oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 3-Oxy-3.4-dihydro-carbo-styryl, 3-Oxy-hydrocarbostyryl** $C_6H_5O_2N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ bzw. desmotrope

Formen. B. Entsteht neben β -[4-Amino-phenyl]-milchsäure, wenn man α -Oxy- β -phenyl-propionsäure mit Salpetersäure (D: 1,5) bei -5° bis -10° nitrirt und das Reaktionsgemisch mit Zinn und konz. Salzsäure reduziert (ERLENMEYER, LIPP, A. 219, 228, 230). — Blättchen (aus Alkohol). F: $197-198^\circ$. Sublimiert unzersetzt. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol sowie in Äther. Schwer löslich in verd. Säuren, etwas leichter in verd. Alkalien.

2. **4-Oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 4-Oxy-3.4-dihydro-carbo-styryl, 4-Oxy-hydrocarbostyryl** $C_6H_5O_2N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH(OH)} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$ bzw. desmotrope

Formen. B. Bei der Reduktion von inakt. β -Oxy- β -[2-nitro-phenyl]-propionsäure oder ihrem Amid mit Ferrosulfat und Ammoniak (EINHORN, B. 17, 2011, 2013; vgl. Er., D. R. P. 28900; Frdl. 1, 205). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei ca. $95-97^\circ$, wasserfrei bei 149° . — Liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt, beim Kochen der wäßr. Lösung, beim Behandeln der wäßr. Lösung mit einer Spur Alkalilauge oder Säure sowie bei Einw. von konz. Ammoniak in der Kälte Carbostryl.

6-Chlor-4-oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 6-Chlor-4-oxy-hydrocarbostyryl $C_6H_4O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. B. Bei der Reduktion von inakt. β -Oxy- β -[5-chlor-2-nitro-phenyl]-propionsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (EICHENGRÜN, EINHORN, A. 262, 165). — Nadeln (aus Essigester). F: 172° . Leicht löslich in Alkohol, Essigester und in warmem Wasser, schwerer in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Geht beim Schmelzen, beim Erwärmen mit Säuren oder Alkalien oder beim Kochen mit Wasser in 6-Chlor-carbostyryl über. — Die heiße wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine hellrote Färbung.

3. **1-Oxy-3-oxo-1-methyl-isoindolin, 3-Oxy-3-methyl-phthalimidin** $C_6H_5O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C(CH}_3\text{)}_2\text{(OH)} \end{array} \text{NH}$. Vgl. Acetophenon-carbonsäure-(2)-amid, Bd. X, S. 692.

2-Äthyl-3-oxy-3-methyl-phthalimidin $C_{11}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C(CH}_3\text{)}_2\text{(OH)} \end{array} \text{N} \cdot C_2H_5$. Vgl. Acetophenon-carbonsäure-(2)-äthylamid, Bd. X, S. 692.

2-Phenyl-3-oxy-3-methyl-phthalimidin $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C(CH}_3\text{)}_2\text{(OH)} \end{array} \text{N} \cdot C_6H_5$. Vgl. Acetophenon-carbonsäure-(2)-anilid, Bd. XII, S. 523.

2-Methyl-3-oxy-3-brommethyl-phthalimidin $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C(CH}_3\text{Br)}_2\text{(OH)} \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_3$. Vgl. bei 2-Methyl-3-methylen-phthalimidin, S. 313.

4. **3-Oxo-1-oxymethyl-isoindolin, 3-Oxymethyl-phthalimidin** $C_6H_5O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH(CH}_3\text{)} \cdot \text{OH} \end{array} \text{NH}$.

2-Methyl-3-brom-3-oxymethyl-phthalimidin $C_{10}H_{10}O_2NBr = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CBr(CH}_3\text{)} \cdot \text{OH} \end{array} \text{N} \cdot \text{CH}_3$. Vgl. bei 2-Methyl-3-methylen-phthalimidin, S. 313.

3. **1-Oxy-3-oxo-1-äthyl-isoindolin, 3-Oxy-3-äthyl-phthalimidin** $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C(C}_2H_5\text{)}_2\text{(OH)} \end{array} \text{NH}$.

3-Oxy-2.3-diäthyl-phthalimidin $C_{12}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C(C}_2H_5\text{)}_2\text{(OH)} \end{array} \text{N} \cdot C_2H_5$. Vgl. Propiophenon-carbonsäure-(2)-äthylamid, Bd. X, S. 702.

2-Phenyl-3-oxy-3-äthyl-phthalimidin $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C(C}_2H_5\text{)}_2\text{(OH)} \end{array} \text{N} \cdot C_6H_5$. Vgl. Propiophenon-carbonsäure-(2)-anilid, Bd. XII, S. 523.

4. 4-Oxo-2,2-dimethyl-6-[4-oxo-phenyl]-piperidin, 2,2-Dimethyl-6-[4-oxo-phenyl]-piperidon-(4), p-Oxybenzaldiacetonamin $C_{14}H_{17}O_4N =$

$H_3C \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von saurem oxalsaurem Diacetonamin (Bd. IV, S. 322) mit p-Oxy-benzaldehyd in Alkohol (ANTRICK, A. 227, 372). — Saures Oxalat $C_{12}H_{17}O_4N + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Wasser). F: 193° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

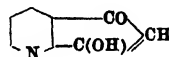
2,2-Dimethyl-6-[4-methoxy-phenyl]-piperidon-(4), „Anisdiacetonamin“

$C_{14}H_{19}O_3N =$ $H_3C \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von saurem oxalsaurem Diacetonamin mit Anisaldehyd in Alkohol (ANTRICK, A. 227, 373). — Dickflüssig. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. — Oxalat $2C_{14}H_{19}O_3N + C_2H_2O_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 210° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

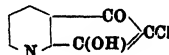
f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_2N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_5O_3N$.

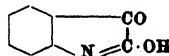
1. 1-Oxy-3-oxo-7-aza-inden¹⁾ $C_8H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel.



2-Chlor-1-oxy-3-oxo-7-aza-inden¹⁾ („Chlor-oxy-pyridon“) $C_8H_4O_3NCl$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Chlor-1.3-di-oxo-4-aza-hydrinden, S. 431.



2. 2-Oxy-3-oxo-indolenin (Isatin) $C_8H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2,3-Dioxo-indolin, S. 432.



3-Methoxy-3-oxo-indolenin, O-Methyl-isatin $C_9H_7O_3N = C_8H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} C \cdot O \cdot CH_3$.

B. Beim Behandeln von Isatin-silber mit Methyljodid in Äther oder Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (BAEYER, OEKONOMIDES, B. 15, 2093; HELLER, B. 40, 1296). — Blutrote Prismen (aus Benzol). F: 101–102° (B., OE.; H.). Leicht löslich in Äther, Aceton, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin (B., OE.). Löst sich in verd. Kalilauge langsam unter Verseifung zu Isatin (B., OE.). Absorptionsspektrum: HARTLEY, DOBBIE, Soc. 75, 648; vgl. HANTZSCH, B. 54 [1921], 1230. — Ist im Dunkeln unverändert haltbar (H.); wandelt sich im Licht und bei Einw. von Feuchtigkeit in die Verbindung $C_{17}H_{15}O_4N_2$ (s. u.) um (B., OE.; H.). Gibt in Benzol-Lösung mit Anilin Isatindianil (S. 442), mit Phenylhydrazin Isatin- α -phenylhydrazon (Syst. No. 3448) (H.).

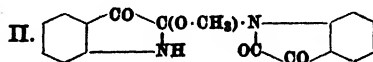
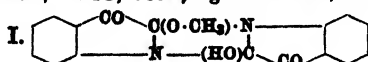
Verbindung $C_{17}H_{15}O_4N_2$ („Methylisatoid“)²⁾. B. Beim Aufbewahren von O-Methylisatin im Licht oder bei Gegenwart von Feuchtigkeit (BAEYER, OEKONOMIDES, B. 15, 2094; HELLER, B. 40, 1296). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 219° (Zers.) (B., OE.). Löst sich in kochender verdünnter Natronlauge; aus der Lösung wird durch Säuren Isatin gefällt (B., OE.).

3-Äthoxy-3-äthylloximino-indolenin, O-Äthyl-isatin-oximäthyläther

$C_{12}H_{14}O_4N_2 = C_8H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} C \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Aus dem Silbersalz des Isatin- β -[oxim-äthyläthers] durch Aufbewahren mit Äthyljodid in wasserfreiem Äther (BAEYER, COMSTOCK, B. 16, 1707). — Krystalle, die sich schnell in eine gelbrote, schmierige Masse umwandeln. — Gibt bei aufeinanderfolgender Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und Oxydation mit Eisenchlorid Isatin. Wird durch siedende Natronlauge sowie durch siedende Oxalsäure-Lösung in das Ausgangsmaterial zurückverwandelt.

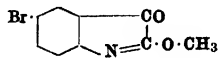
¹⁾ Über den Gebrauch des Präfixes „Aza“ vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX–XV.

²⁾ Die Konstitution wird nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. 1. 1910] entsprechend Formel I bzw. II aufgefaßt (vgl. HELLER, B. 53, 1546; 55, 1011; HANTZSCH, B. 55, 3182; vgl. a. B. 53, 686).



2-Acetoxy-3-phenylhydrazone-indolenin, O-Acetyl-isatin-phenylhydrazone $C_{16}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5) \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ist als N-Acetyl-isatin- β -phenylhydrazon (S. 448) erkannt worden (AUWERS, A. 381 [1911], 306).

5-Brom-2-methoxy-3-oxo-indolenin, O-Methyl-5-brom-isatin $C_9H_7O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von 5-Brom-isatin-silber mit Methyljodid in wenig Äther (BAEYER, OEKONOMIDES, B. 15, 2095). — Blutrote Nadeln (aus Benzol). *F.*: 147°. Ist schwerer löslich als O-Methyl-isatin. — Wandelt sich leicht in Methylbromisatoid vom Schmelzpunkt 230–231° um.



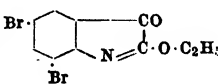
5-Brom-2-äthoxy-3-oxo-indolenin, O-Äthyl-5-brom-isatin $C_{10}H_9O_2NBr = C_6H_5Br \cdot \text{C}(\text{CO}) \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (BAEYER, OEKONOMIDES, B. 15, 2095). — Blutrote Nadeln (aus Benzol). *F.*: 107–109°. — Wandelt sich beim Aufbewahren für sich, schneller in Essigsäureanhydrid, in die Verbindung $C_{18}H_{13}O_4N_2Br_2$ (s. u.) um. Geht beim Behandeln mit Kalilauge erst in 5-Brom-isatin und dann in 5-Brom-isatinsäure über.

Verbindung $C_{18}H_{13}O_4N_2Br_2$ („Äthylbromisatoid“) ¹⁾. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung bei 4-wöchigem Aufbewahren für sich oder bei 2-tägigem Aufbewahren der Lösung in Essigsäureanhydrid (BAEYER, OEKONOMIDES, B. 15, 2095). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 244–245° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, etwas leichter in heißem Alkohol und Aceton. — Wird beim Kochen mit verd. Kalilauge zu 5-Brom-isatinsäure aufgespalten.

5-Brom-2-isobutyloxy-3-oxo-indolenin, O-Isobutyl-5-brom-isatin $C_{12}H_{13}O_2NBr = C_6H_5Br \cdot \text{C}(\text{CO}) \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Krystallisiert schlecht (BAEYER, OEKONOMIDES, B. 15, 2097).

Verbindung $C_{20}H_{15}O_4N_2Br_2$ („Isobutylbromisatoid“) ²⁾. *B.* Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf O-Isobutyl-5-brom-isatin in der Kälte (BAEYER, OEKONOMIDES, B. 15, 2097). — Krystalle. *F.*: 210°.

5,7-Dibrom-2-äthoxy-3-oxo-indolenin, O-Äthyl-5,7-dibrom-isatin $C_{10}H_7O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von Äthyljodid auf 5,7-Dibrom-isatin-silber in Äther (BAEYER, OEKONOMIDES, B. 15, 2099). — Blutrote Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 87–89°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Wird durch kalte verdünnte Kalilauge in der Kälte erst in 5,7-Dibrom-isatin, dann in 3,5-Dibrom-isatinsäure verwandelt.



5,7-Dibrom-2-äthoxy-3-äthylloximino-indolenin, O-Äthyl-5,7-dibrom-isatin-oximäthyläther $C_{18}H_{13}O_4N_2Br_2 = C_6H_5Br_2 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{O} \cdot C_2H_5) \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des 5,7-Dibrom-isatin- β -[oximäthyläthers] (BAEYER, COMSTOCK, B. 16, 1709). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). *F.*: 115–116°. — Gibt bei aufeinanderfolgender Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig und Oxydation mit Eisenchlorid 5,7-Dibrom-isatin.

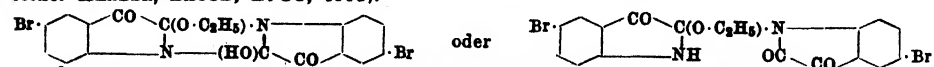
2-Mercapto-3-oxo-indolenin $C_8H_7ONS = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{CO}) \cdot \text{C} \cdot \text{SH}$ ist desmotrop mit α -Thioisatin, S. 457.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_7O_2N$.

1. **2-Oxy-4-oxo-3,4-dihydro-chinolin** $C_8H_7O_2N = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{N} = \text{C} \cdot \text{OH}$ ist desmotrop mit 2,4-Dioxy-chinolin, S. 171.

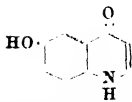
2. **3-Oxy-4-oxo-1,4-dihydro-chinolin, 3-Oxy-chinolon-(4)** $C_8H_7O_2N = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{CO} \cdot \text{OH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}$ ist desmotrop mit 3,4-Dioxy-chinolin, S. 174.

¹⁾ Hat vermutlich die Konstitution der untenstehenden Formeln (vgl. Anm. 2 auf S. 583; ferner HELLER, LAUTH, B. 56, 1593).



²⁾ Zur Konstitution vgl. die vorangehende Fußnote und Fußnote 2 auf S. 583.

3. **6-Oxy-4-oxo-1,4-dihydro-chinolin, 6-Oxy-chinolon-(4)**
 $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4,6-Dioxy-chinolin, S. 174.



4. **3-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin, 3-Oxy-chinolon-(2) (3-Oxy-carbostyryl)** $C_9H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{C}\cdot\text{OH} \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2,3-Dioxy-chinolin, S. 171.

5. **4-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin, 4-Oxy-chinolon-(2) (4-Oxy-carbostyryl)** $C_9H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH} \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2,4-Dioxy-chinolin, S. 171.

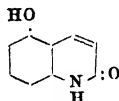
1-Methyl-4-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-4-oxy-carbostyryl $C_{10}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1-Methyl-2,4-dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin, S. 507.

1-Methyl-4-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-4-methoxy-carbostyryl $C_{11}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}$. B. Bei Einw. von Natriummethylat auf 1-Methyl-4-chlor-chinolon-(2) (FRIEDLAENDER, MÜLLER, B. 20, 2013). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 68°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol. Leicht löslich in sehr verd. Salzsäure. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 120° 1-Methyl-2,4-dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin. — $2C_{11}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Pyramiden.

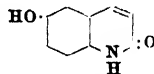
1-Methyl-4-äthoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-4-äthoxy-carbostyryl $C_{13}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}$. B. Bei Einw. von Natriumäthylat auf 1-Methyl-4-chlor-chinolon-(2) (FRIEDLAENDER, MÜLLER, B. 20, 2014). — Nadeln (aus Wasser). F: 87,5°. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 120° 1-Methyl-2,4-dioxy-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin.

1-Methyl-3-nitroso-4-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-3-nitroso-4-oxy-carbostyryl $C_{10}H_9O_3N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}\cdot\text{NO} \\ \text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1-Methyl-2,4-dioxy-3-oximino-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin, S. 565.

6. **5-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin, 5-Oxy-chinolon-(2) (5-Oxy-carbostyryl)** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2,5-Dioxy-chinolin, S. 172.



7. **6-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin, 6-Oxy-chinolon-(2) (6-Oxy-carbostyryl)** $C_9H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-chinolin, S. 172.



1-Methyl-6-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-6-oxy-carbostyryl $C_{10}H_9O_2N = \text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}$. B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-6-methoxy-chinolon-(2) mit konz. Salzsäure auf 180—200° (HOWITZ, BÄRLOCHER, B. 36, 458). Beim Kochen von 1-Methyl-6-äthoxy-chinolon-(2) mit Jodwasserstoffsäure (DECKER, ENGLER, B. 36, 1174). — Nadeln und Prismen mit H_2O (aus Wasser). F: 218—220° (H., B.), 228° (D., E.). Ist sublimierbar (D., E.). Leicht löslich in heißem Alkohol (D., E.). Leicht löslich in Natronlauge (H., B.; D., E.). — Hydrojodid. Nadeln. F: 215—220° (Zers.) (D., E.).

1-Methyl-6-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-6-methoxy-carbostyryl $C_{11}H_{11}O_2N = \text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}$. B. Bei Einw. von alkalischer Kaliumferricyanid-Lösung auf 1-Methyl-6-methoxy-chinoliniumjodid (HOWITZ, BÄRLOCHER, B. 36, 457). — Nadeln (aus Petroläther). F: 75°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser, ziemlich schwer in Äther.

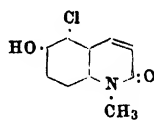
1-Methyl-6-äthoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-6-äthoxy-carbostyryl $C_{12}H_{13}O_2N = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}$. B. Beim Behandeln von 1-Methyl-6-äthoxy-chinoliniumjodid mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (DECKER, ENGLER, B. 36, 1174). — Krystalle (aus Benzol oder Benzol + Petroläther). Triklin pinakoidal (JERSCHOFF; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 780). F: 116°. Ist in seinen Eigenschaften der vorangehenden Verbindung sehr ähnlich. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Salzsäure). F: 150° (Zers.). Wird durch Wasser zerlegt.

1-Äthyl-6-oxy-chinolon-(2), 1-Äthyl-6-oxy-carbostyryl $C_{11}H_{11}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{smallmatrix}$. B. Beim Kochen von 1-Äthyl-6-methoxy-chinolon-(2) mit Jodwasserstoffsäure (DECKER, ENGLER, *B. 36*, 1176). Beim Erhitzen von 1-Äthyl-6-äthoxy-chinolon-(2) mit konz. Salzsäure auf 180—200° (HOWITZ, BÄRLOCHER, *B. 36*, 459). — Gelbliche Nadeln oder Schuppen (aus Wasser). F: 208—210° (H., B.), 207—208° (D., E.). Ist sublimierbar (D., E.). Löslich in heißem Wasser (H., B.). — $C_{11}H_{11}O_2N + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 215—216°. Wird durch Wasser zerlegt (D., E.).

1-Äthyl-6-methoxy-chinolon-(2), 1-Äthyl-6-methoxy-carbostyryl $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{smallmatrix}$. B. Beim Behandeln von 1-Äthyl-6-methoxy-chinoliniumjodid mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (DECKER, ENGLER, *B. 36*, 1175). — Hellgelbes Öl. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 165° (Zers.). — Chloroplatinat. F: ca. 180° (Zers.).

1-Äthyl-6-äthoxy-chinolon-(2), 1-Äthyl-6-äthoxy-carbostyryl $C_{13}H_{15}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{smallmatrix}$. B. Bei Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 1-Äthyl-6-äthoxy-chinoliniumbromid (HOWITZ, BÄRLOCHER, *B. 36*, 458). — Nadeln (aus Petroläther). F: 84°.

1-Methyl-5-chlor-6-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5-chlor-6-oxy-carbostyryl $C_{10}H_9O_2NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-chlor-6-äthoxy-chinolon-(2) (HOWITZ, WITTE, *B. 38*, 1263), 1-Methyl-5-brom-6-methoxy-chinolon-(2) oder 1-Methyl-5-brom-6-äthoxy-chinolon-(2) (H., BÄRLOCHER, *B. 36*, 462) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—170°. — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Essigsäure). Schmilzt gegen 290° (Zers.) (H., B.).



1-Methyl-5-chlor-6-äthoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5-chlor-6-äthoxy-carbostyryl $C_{12}H_{11}O_2NCl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix}$. B. Bei Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 1-Methyl-5-chlor-6-äthoxy-chinoliniumjodid unter Kühlung (HOWITZ, WITTE, *B. 38*, 1262). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 136°.

1-Äthyl-5-chlor-6-oxy-chinolon-(2), 1-Äthyl-5-chlor-6-oxy-carbostyryl $C_{11}H_{10}O_2NCl = HO \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{smallmatrix}$. B. Beim Erhitzen von 1-Äthyl-5-chlor-6-äthoxy-chinolon-(2) (HOWITZ, WITTE, *B. 38*, 1263) oder von 1-Äthyl-5-brom-6-äthoxy-chinolon-(2) (H., BÄRLOCHER, *B. 38*, 887) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—170°. — Nadeln oder Prismen (aus Essigsäure). F: 212° (H., W.). Leicht löslich in Eisessig (H., B.).

1-Äthyl-5-chlor-6-äthoxy-chinolon-(2), 1-Äthyl-5-chlor-6-äthoxy-carbostyryl $C_{13}H_{14}O_2NCl = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{smallmatrix}$. B. Bei Einw. von alkal. Kaliumferricyanid-Lösung auf 1-Äthyl-5-chlor-6-äthoxy-chinoliniumjodid (HOWITZ, WITTE, *B. 38*, 1263). — Tafeln mit 3H₂O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 72°, wasserfrei bei 102°.

1-Methyl-5-brom-6-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5-brom-6-oxy-carbostyryl $C_{10}H_9O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-brom-6-äthoxy-chinolon-(2) mit konz. Bromwasserstoffsäure auf 130—140° (HOWITZ, BÄRLOCHER, *B. 36*, 888). — Gelbliche Nadeln oder Säulen (aus Eisessig). F: 271°. — Natriumsalz. Krystalle. Schwer löslich.



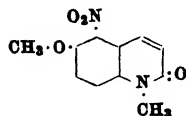
1-Methyl-5-brom-6-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5-brom-6-methoxy-carbostyryl $C_{11}H_{10}O_2NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix}$. B. Beim Behandeln von 1-Methyl-5-brom-6-methoxy-chinoliniumjodid mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (HOWITZ, BÄRLOCHER, *B. 36*, 461). — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 168—170°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160—170° 1-Methyl-5-chlor-6-oxy-chinolon-(2).

1-Methyl-5-brom-6-äthoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5-brom-6-äthoxy-carbostyryl $C_{13}H_{12}O_2NBr = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=CH \\ \diagdown \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix}$. B. Beim Behandeln von 1-Methyl-5-brom-6-äthoxy-chinoliniumjodid mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (HOWITZ, BÄRLOCHER, *B. 36*, 461). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 136—137°.

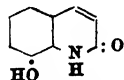
1-Äthyl-5-brom-6-äthoxy-chinolon-(2), 1-Äthyl-5-brom-6-äthoxy-carbostyryl

$C_{13}H_{14}O_2NBr = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH=CH \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{matrix}$. B. Bei Einw. von alkal. Kaliumferri-
cyanid-Lösung auf 1-Äthyl-5-brom-6-äthoxy-chinoliniumjodid (HOWITZ, BÄRLOCHER, B. 36,
461). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95–97° (H., B., B. 36, 461). — Liefert
beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160–170° 1-Äthyl-5-chlor-6-oxy-chinolon-(2) (H., B.,
B. 36, 887).

1-Methyl-5-nitro-6-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5-nitro-
6-methoxy-carbostyryl $C_{11}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim
Erhitzen von 5-Nitro-6-methoxy-chinolin mit Dimethylsulfat auf höch-
stens 110° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit alkal. Kalium-
ferri-cyanid-Lösung (DECKER, ENGLER, B. 42, 1741). — Krystalle (aus
Benzol). F: 194°. Sublimiert bei 198°.



8. 8-Oxy-2-oxo-1,2-dihydro-chinolin, 8-Oxy-chinolon-(2)
(8-Oxy-carbostyryl) $C_8H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop
mit 2,8-Dioxy-chinolin, S. 173.

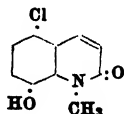


1-Methyl-8-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-8-oxy-carbostyryl $C_{10}H_9O_3N =$
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH=CH \\ N(CH_3) \cdot CO \end{matrix}$. B. Beim Behandeln von 1-Methyl-8-methoxy-chinolon-(2) mit Jod-
wasserstoffsäure (DECKER, ENGLER, B. 36, 1176). — Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser),
Blättchen (durch Sublimation). F: 286°.

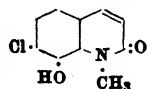
1-Methyl-8-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-8-methoxy-carbostyryl $C_{11}H_{11}O_3N =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH=CH \\ N(CH_3) \cdot CO \end{matrix}$. B. Beim Behandeln von 1-Methyl-8-methoxy-chinoliniumjodid
bezw. -sulfat mit alkal. Kaliumferri-cyanid-Lösung (O. FISCHER, B. 35, 3680; DECKER,
ENGLER, B. 36, 1176). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 70° (F.). — Liefert beim Erhitzen
mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 160–180° 2-Chlor-8-methoxy-chino-
lin (F.).

1-Äthyl-8-oxy-chinolon-(2), 1-Äthyl-8-oxy-carbostyryl $C_{11}H_{11}O_3N =$
 $HO \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CH=CH \\ N(C_2H_5) \cdot CO \end{matrix}$. B. Man läßt auf 1-Äthyl-8-äthoxy-chinoliniumjodid alkal. Kalium-
ferri-cyanid-Lösung einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Jodwasserstoffsäure
(DECKER, ENGLER, B. 36, 1177). — F: 202–203°. Ist sublimierbar. Ziemlich leicht löslich
in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Kohlenwasserstoffen.

1-Methyl-5-chlor-8-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5-chlor-
8-oxy-carbostyryl $C_{10}H_8O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen
von 1-Methyl-5-brom-8-methoxy-chinolon-(2) mit konz. Salzsäure im Rohr auf
170° (HOWITZ, WITTE, B. 38, 1267). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure).
F: 251°.



1-Methyl-7-chlor-8-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-7-chlor-8-oxy-
carbostyryl $C_{10}H_8O_3NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von
1-Methyl-7-brom-8-methoxy-chinolon-(2) mit konz. Salzsäure im Rohr auf
160° (HOWITZ, WITTE, B. 38, 1265). — Nadeln mit 1 H₂O (aus Essigsäure).
F: 247°.



1-Methyl-5,7-dichlor-8-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5,7-dichlor-
8-oxy-carbostyryl $C_{10}H_7O_3NCl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Er-
hitzen von 1-Methyl-5,7-dibrom-8-methoxy-chinolon-(2) mit konz. Salzsäure
im Rohr auf 160–170° (HOWITZ, WITTE, B. 38, 1268). — Nadeln (aus Eis-
essig). F: 258°.

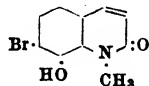


1-Methyl-5-brom-8-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5-brom-8-oxy-carbo-
styryl $C_{10}H_8O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 1-Methyl-
5-brom-8-methoxy-chinolon-(2) mit konz. Bromwasserstoffsäure (HOWITZ, WITTE,
B. 38, 1267). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 207°. — Bildet ein schwer lösliches
Natriumsalz.



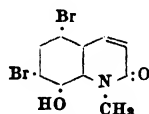
1-Methyl-5-brom-8-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5-brom-8-methoxy-carbo-
styryl $C_{11}H_{10}O_2NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Br \begin{smallmatrix} CH=CH \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-
 5-brom-8-methoxy-chinoliniumjodid mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (HOWITZ, WITTE,
B. 38, 1266). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 145°. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure
 auf 170° entsteht 1-Methyl-5-chlor-8-oxy-chinolon-(2).

1-Methyl-7-brom-8-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-7-brom-8-oxy-
carbostryl $C_{10}H_8O_2NBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von
 1-Methyl-7-brom-8-methoxy-chinolon-(2) mit konz. Bromwasserstoffsäure
 (HOWITZ, WITTE, *B. 38*, 1265). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 176°. — Gibt
 ein schwer lösliches Natriumsalz.



1-Methyl-7-brom-8-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-7-brom-8-methoxy-carbo-
styryl $C_{11}H_{10}O_2NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Br \begin{smallmatrix} CH=CH \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-
 7-brom-8-methoxy-chinoliniumjodid mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung unter Kühlung
 (HOWITZ, WITTE, *B. 38*, 1264). — Säulen (aus Alkohol). *F.*: 75°. — Beim Erhitzen mit konz.
 Salzsäure auf 160° entsteht 1-Methyl-7-chlor-8-oxy-chinolon-(2).

1-Methyl-5,7-dibrom-8-oxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5,7-dibrom-
8-oxy-carbostryl $C_{10}H_6O_2NBr_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen
 von 1-Methyl-5,7-dibrom-8-methoxy-chinolon-(2) mit konz. Bromwasserstoff-
 säure (HOWITZ, WITTE, *B. 38*, 1268). — Eisessighaltige, gelbe Nadeln (aus
 Eisessig). *F.*: 209°. — Gibt ein schwer lösliches Natriumsalz.



1-Methyl-5,7-dibrom-8-methoxy-chinolon-(2), 1-Methyl-5,7-dibrom-8-methoxy-
carbostryl $C_{11}H_8O_2NBr_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3Br_2 \begin{smallmatrix} CH=CH \\ N(CH_3) \cdot CO \end{smallmatrix}$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-
 5,7-dibrom-8-methoxy-chinoliniumjodid mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (HOWITZ,
 WITTE, *B. 38*, 1268). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 166°. — Beim Erhitzen mit
 konz. Salzsäure auf 160—170° entsteht 1-Methyl-5,7-dichlor-8-oxy-chinolon-(2).

9. 3-Oxy-1-oxo-1,2-dihydro-isochinolin, 3-Oxy-isochinolon-(1) (3-Oxy-
isocarbostyryl) $C_9H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH:C:OH \\ CO:NH \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1,3-Dioxy-isochinolin, S. 176.

10. 4-Oxy-1-oxo-1,2-dihydro-isochinolin, 4-Oxy-isochinolon-(1) (4-Oxy-
isocarbostyryl) $C_9H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(OH):CH \\ CO:NH \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 1,4-Dioxy-isochinolin, S. 176.

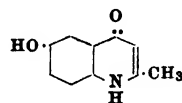
3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_9O_2N$.

1. 4-Oxo-2-[4-oxy-phenyl]- Δ^2 -pyrrolin, 2-[4-Oxy-phenyl]- Δ^2 -pyrrolon-(4)
 $C_{10}H_9O_3N = \begin{smallmatrix} OC-CH \\ H_3C \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{smallmatrix}$

3-Nitro-2-[4-methoxy-phenyl]- Δ^2 -pyrrolon-(4) $C_{11}H_{11}O_4N_2 =$
 $\begin{smallmatrix} OC-C \cdot NO_2 \\ H_3C \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 3-Nitro-4-oxy-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrol,
 S. 177.

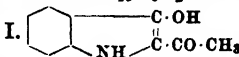
2. 6-Oxy-4-oxo-2-methyl-1,4-dihydro-chinolin, 6-Oxy-
chinaldon $C_{10}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-6-methoxy-chinaldon $C_{11}H_{11}O_3N =$
 $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO-CH \\ N(CH_3) \cdot C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. *B.* Das Hydrojodid erhält man beim



Erhitzen der Natriumverbindung des 4-Oxy-6-methoxy-chinaldins mit Methyljodid und
 Benzol im Rohr auf 140—160°; man zerlegt es durch Erhitzen mit Silberoxyd oder mit
 Natriumdicarbonat-Lösung (CONRAD, LIMPAICH, *B. 21*, 1652). — Nadeln. *F.*: 149°. Leicht
 löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und siedendem Essigester, schwer in Äther. —
 $C_{11}H_{11}O_3N + HCl$. Nadeln (aus Alkohol oder verd. Salzsäure). *F.*: 251°. — Hydrojodid.
 Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). — $2C_{11}H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelbe Nadeln.

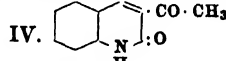
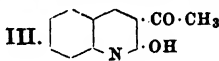
3. **3-Oxy-2'-oxo-2-äthyl-indol, 3-Oxy-2-acetyl-indol** bzw. **3,2'-Dioxo-2-äthyl-indolin, 3-Oxo-2-acetyl-indolin** $C_{10}H_9O_2N$, Formel I bzw. II, **2-Acetyl-indoxyl**. B. Beim Erwärmen von Anthranilsäureäthylester mit Chlor-aceton, Behandeln des Reaktionsprodukts in Benzol-Lösung mit Natrium oder alkoh. Natriumäthylat-Lösung und nachfolgenden Ansäuern mit Essigsäure oder verd. Mineralsäure (Höchstes Farb., D.R.P. 111 890; C. 1900 II, 614; *Frdl.* 6, 549). — Gelblich. F: 133°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in Chloroform. — Beim Erhitzen mit Ätzkali entsteht eine gelbe Schmelze, deren wäßr. Lösung an der Luft Indigo ausscheidet. Indigo entsteht auch beim Erwärmen der gelben Lösung in konz. Schwefelsäure.



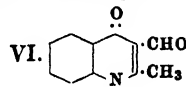
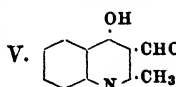
g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_2N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{11}H_9O_2N$.

1. **2-Oxy-3'-oxo-3-äthyl-chinolin, 2-Oxy-3-acetyl-chinolin** bzw. **2,3'-Dioxo-3-äthyl-1,2-dihydro-chinolin, 3-Acetyl-chinolon-(2)** $C_{11}H_9O_2N$, Formel III bzw. IV, **3-Acetyl-carbostyryl**. B. Durch Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit Acetessigester auf ca. 160° (FRIEDLAENDER, GÖHRING, B. 16, 1838). — Nadeln (aus Eisessig oder Wasser). F: 232°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Unlöslich in Soda-Lösung, leicht löslich in verd. Natronlauge.



2. **4-Oxy-3'-oxo-2,3-dimethyl-chinolin, 4-Oxy-3-formyl-chinaldin, 4-Oxy-chinaldin-aldehyd-(3)** bzw. **4,3'-Dioxo-2,3-dimethyl-1,4-dihydro-chinolin, 3-Formyl-chinaldon, Chinaldon-aldehyd-(3)** $C_{11}H_9O_2N$, Formel V bzw. VI. B. Durch Erhitzen von 4-Oxy-2-methyl-chinolin mit Chloroform in alkal. Lösung, neben geringen Mengen einer Verbindung $C_{11}H_9O_2N_3$ (s. bei 4-Oxy-2-methyl-chinolin, S. 104) (CONRAD, LIMPACH, B. 91, 1972). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 273° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Wasser, Äther und Benzol. Leicht löslich in verd. Alkalien und konz. Salzsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung 4-Oxy-chinaldin-carbonsäure-(3). — $C_{11}H_9O_2N + HCl$. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{11}H_9O_2N + 2HCl + PtCl_4$. Orange-gelbe Krystalle. F: 215–220° (Zers.).



Phenylhydrazon $C_{17}H_{15}ON_3 = NC_6H_5(CH_3)O \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. — $C_{17}H_{15}ON_3 + HCl$. Gelbe Nadeln. Löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser (CONRAD, LIMPACH, B. 91, 1974).

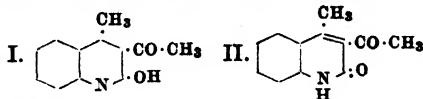
2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_{11}O_2N$.

1. **5-Oxo-2-methyl-4-[α-oxy-benzal]-Δ¹-pyrrolin, 2-Methyl-4-[α-oxy-benzal]-Δ¹-pyrrolon-(5)** $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot C(OH):C \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array}$ ist desmotrop mit 2-Methyl-4-benzoyl-Δ¹-pyrrolon-(5), S. 521.

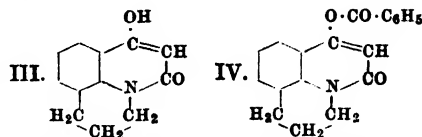
2. **4'-Oxy-5-oxo-2-phenyl-4-äthyliden-Δ¹-pyrrolin, 2-Phenyl-4-[α-oxy-äthyliden]-Δ¹-pyrrolon-(5)** $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C(OH):C \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 2-Phenyl-4-acetyl-Δ¹-pyrrolon-(5), S. 521.

2-Phenyl-4-[α-benzoyloxy-äthyliden]-Δ¹-pyrrolon-(5) $C_{12}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot C(O \cdot CO \cdot C_6H_5):C \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{OC} \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \end{array}$. B. Aus 2-Phenyl-4-[α-oxy-äthyliden]-Δ¹-pyrrolon-(5) (S. 521) durch Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin (BOESCHE, FELS, B. 99, 3882). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 195°.

3. **2-Oxy-3¹-oxo-4-methyl-3-äthyl-chinolin, 2-Oxy-3-acetyl-lepidin** bzw. **2,3¹-Dioxo-4-methyl-3-äthyl-1,2-dihydro-chinolin, 3-Acetyl-lepidon** $C_{12}H_{11}O_2N$, Formel I bzw. II, **4-Methyl-3-acetyl-carbostyryl**. B. Durch Kochen von 2-Amino-acetophenon mit Acetessigester (CAMPS, Ar. 240, 140). — Nadeln (aus Alkohol). F: 267°. Schwer löslich in heißer verdünnter Salzsäure, leichter in heißer Natronlauge, unlöslich in Soda-Lösung.



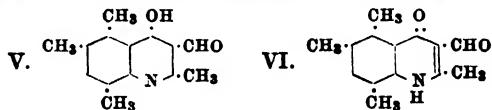
4. **4-Oxy-2-oxo-1,8-trimethylen-1,2-dihydro-chinolin, 4-Oxy-1,8-trimethylen-chinolon-(2) (4-Oxy-1,8-trimethylen-carbostyryl), γ_1 -Oxy- α_1 -oxo-julolin** $C_{13}H_{11}O_2N$, Formel III, ist desmotrop mit 1,8-Malonyl-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin, S. 522.



4-Benzoyloxy-1,8-trimethylen-chinolon-(2) (4-Benzoyloxy-1,8-trimethylen-carbostyryl), γ_1 -Benzoyloxy- α_1 -oxo-julolin $C_{19}H_{15}O_3N$, Formel IV. B. Aus der Natriumverbindung des 4-Oxy-1,8-trimethylen-chinolons-(2) durch Einw. von Benzoylchlorid (KAYSER, REISSERT, B. 25, 1199). — Nadeln (aus Eisessig). F: 151°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, löslich in heißem Alkohol, Aceton, Eisessig und Benzol.

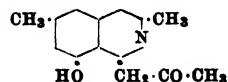
3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{15}O_2N$.

1. **4-Oxy-3¹-oxo-2,3,5,6,8-pentamethyl-chinolin, 4-Oxy-2,5,6,8-tetramethyl-3-formyl-chinolin, 4-Oxy-2,5,6,8-tetramethyl-chinolin-aldehyd-(3)** bzw. **4,3¹-Dioxo-2,3,5,6,8-pentamethyl-1,4-dihydro-chinolin, 2,5,6,8-Tetramethyl-3-formyl-chinolon-(4), 2,5,6,8-Tetramethyl-chinolon-(4)-aldehyd-(3)** $C_{14}H_{15}O_2N$, Formel V bzw. VI. B. Durch Erhitzen von 4-Oxy-2,5,6,8-tetramethyl-chinolin mit Chloroform in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (CONRAD, LIMPAUGH, B. 21, 1976).



Phenylhydrazon $C_{20}H_{11}ON_3 = NC_6H_5O(CH_2)_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot C_6H_5$. — $C_{20}H_{11}ON_3 + HCl$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Alkohol und Wasser (C., L., B. 21, 1976).

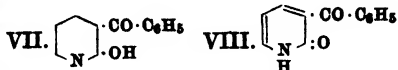
2. **8-Oxy-1¹-oxo-3,6-dimethyl-1-propyl-isochinolin, 8-Oxy-3,6-dimethyl-1-acetonyl-isochinolin** $C_{14}H_{15}O_2N$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. I, S. 810.



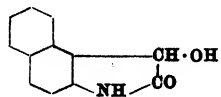
h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_2N$.


1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_9O_2N$.

1. **2-Oxy-3-benzoyl-pyridin** bzw. **2-Oxo-3-benzoyl-1,2-dihydro-pyridin, 3-Benzoyl-pyridon-(2)** $C_{12}H_9O_2N$, Formel VII bzw. VIII. B. Aus 2-Amino-3-benzoyl-pyridin durch Diazotieren und Verkothen der Diazoniumsalz-Lösung (KIRPAL, M. 27, 375). Aus 2-Oxy-pyridin-carbonsäure-(3) durch Erwärmen mit Thionylchlorid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Benzol und Aluminiumchlorid (K., M. 27, 377). — Nadeln (aus Wasser). F: 149°. Gibt mit Eisensulfat in wäßr. Lösung eine rosa Färbung.



2. **3-Oxy-2-oxo-4,5-benzo-indolin, 3-Oxy-4,5-benzoxindol („ β -Naphthodioxindol“)** $C_{12}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. B. Durch Reduktion von β -Naphthisatin (S. 525) mit Zinkstaub und heißem Eisessig (HINSBERG, SMOORF, B. 31, 254). — Farblose oder schwach bräunliche Krystalle (aus Alkohol in Gegenwart von SO_2 oder $NaHSO_3$). F: 216°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, kaum löslich in Wasser und Chloroform. Oxydiert sich in Lösung an der Luft zu β -Naphthisatin.



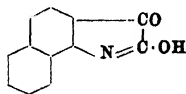
2. α -Oxy- γ -oxo- α -phenyl- γ -[α -pyridyl]-propan, [β -Oxy- β -phenyl- α thyl]- α -pyridyl-keton $C_{14}H_{13}O_2N$,  $\cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$
s. nebenstehende Formel.

[β -Oxy- β -(2-nitro-phenyl)- α thyl]- α -pyridyl-keton $C_{14}H_{13}O_2N_2 = NC_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Aus Methyl- α -pyridyl-keton und 2-Nitro-benzaldehyd in verdünnter wässrig-alkoholischer Natronlauge (C. ENGLER, A. ENGLER, *B.* 35, 4063). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 106°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser. Liefert bei der Einw. von konzentrierter wässrig-alkoholischer Natronlauge Indigo und die niedrigerschmelzende Form des [2-Nitro-styryl]- α -pyridyl-ketons; die letztgenannte Verbindung entsteht auch in geringerer Ausbeute bei der Einw. von Essigsäureanhydrid. — Chromat. *F.*: 141° (Zers.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. *F.*: 164°. — Chloroplatinat. Gelb. *F.*: 179° (Zers.).

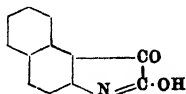
i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_2N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{12}H_7O_2N$.

1. **2-Oxy-3-oxo-6.7-benzo-indolenin** $C_{12}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.3-Dioxo-6.7-benzo-indolin (α -Naphthisatin), S. 524.

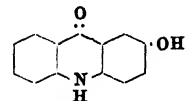


2. **2-Oxy-3-oxo-4.5-benzo-indolenin** $C_{12}H_7O_2N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.3-Dioxo-4.5-benzo-indolin (β -Naphthisatin), S. 525.



2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_9O_2N$.

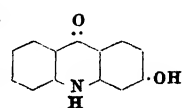
1. **2-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-acridin, 2-Oxy-acridon (2-Oxy-acridol)** $C_{18}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Äthoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (ULLMANN, A. 355, 346). Findet sich im Harn von Kaninchen nach Eingabe von Acridin (FÜHNER, *Ar. Pth.* 51, 394). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 327—330° (unkorr.) (*F.*); färbt sich bei 310° braun, erweicht bei 335° und schmilzt zwischen 345° und 350° (U.). Löslich in siedendem Alkohol mit gelber Farbe und blaugrüner Fluorescenz, sehr schwer löslich in Ligroin, Benzol, Chloroform, Äther, Essigester und heißem Wasser (U.; *F.*). Löslich in Soda-Lösung (*F.*), in verd. Natronlauge und konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (U.; *F.*).



2-Methoxy-acridon $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (ULLMANN, KIPPER, *B.* 38, 2125). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F.*: 282—284°. Löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; schwer löslich in Benzol und Toluol mit blauer Fluorescenz.

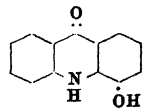
2-Benzoyloxy-acridon $C_{20}H_{13}O_2N = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-Oxy-acridon und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (FÜHNER, *Ar. Pth.* 51, 397). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 265° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser; die Lösungen fluorescieren blaßviolett.

2. **3-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-acridin, 3-Oxy-acridon (3-Oxy-acridol)** $C_{18}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel.



3-Methoxy-acridon $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (ULLMANN, WAGNER, A. 355, 371). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure). *F.*: 290°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol; die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

3. **4-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-acridin, 4-Oxy-acridon (4-Oxy-acridol)** $C_{18}H_9O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2'-Oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, A. 355, 345). Durch Erhitzen von 4-Methoxy-acridon mit Aluminiumchlorid in Xylol auf 140° (U.). — Gelbe Nadeln (aus verd. Essigsäure). Erweicht bei 290°;



F: 300°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe; die alkoh. Lösung fluoresciert blau; schwer löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin. Löslich in verd. Natronlauge mit intensiv gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe und grüner Fluoreszenz.

4-Methoxy-acridon $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von 2'-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) mit konz. Schwefelsäure auf 100° (ULLMANN, A. 355, 344). — Blaßgelbe Nadeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 293°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig; die gelbliche, alkoholische Lösung fluoresciert blauviolett, die essigsäure Lösung blaugrün.

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{11}O_2N$.

1. **1-Oxy-3-oxo-1-phenyl-isoindolin, 3-Oxy-3-phenyl-phthalimidin** $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(C_6H_5)(OH) \end{smallmatrix} NH$. Vgl. Benzophenon-carbonsäure-(2)-amid, Bd. X, S. 749.

2-Äthyl-3-oxy-3-phenyl-phthalimidin $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(C_6H_5)(OH) \end{smallmatrix} N \cdot C_2H_5$. Vgl. Benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylamid, Bd. X, S. 750.

3-Oxy-2,3-diphenyl-phthalimidin $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(C_6H_5)(OH) \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$. Vgl. Benzophenon-carbonsäure-(2)-anilid und -pseudoanilid, Bd. XII, S. 524.

2-[4-Methoxy-phenyl]-3-oxy-3-phenyl-phthalimidin $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{C}(C_6H_5)(OH) \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Vgl. Benzophenon-carbonsäure-(2)-p-anisidid und -pseudo-p-anisidid, Bd. XIII, S. 496.

2. **3-Oxo-1-[4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3-[4-Oxy-phenyl]-phthalimidin** $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(C_6H_4 \cdot OH) \end{smallmatrix} NH$.

2,3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(C_6H_4 \cdot OH) \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, M. 20, 365. — B. Aus Phenolphthaleinoxim (S. 620) durch Erwärmen mit Zinkstaub und alkoh. Schwefelsäure (FRIEDLAENDER, B. 26, 176). Aus 3-[4-Oxy-phenyl]-phthalid durch Zusammenschmelzen mit 4-Amino-phenol (H. M., M. 20, 363). — Nadeln (aus Alkohol); enthält, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet, $1C_2H_5O$ (HERZIG, H. M., M. 17, 436). Schmilzt alkoholfrei bei 256° (F.; R. MEYER, KISSIN, B. 42, 2833). Leicht löslich in Natronlauge und konz. Ammoniak, unlöslich in Salzsäure (F.).

Monomethyläther $C_{21}H_{17}O_3N = NC_6H_5O(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 2,3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin durch Kochen mit Methyljodid in Natriummethylat-Lösung (R. MEYER, GLIKIN, B. 40, 1455). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 236—237°.

2,3-Bis-[4-methoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{22}H_{19}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus 2,3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin und Dimethylsulfat in verd. Natronlauge (R. MEYER, GLIKIN, B. 40, 1456). — Nadeln. F: 130° bis 131°.

2,3-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{24}H_{23}O_3N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Durch Kochen von 2,3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin mit Äthylbromid in Natriumäthylat-Lösung (R. MEYER, GLIKIN, B. 40, 1456). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 125—126°.

2,3-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-phthalimidin $C_{24}H_{21}O_5N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von 2,3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin mit Benzylchlorid in alkoh. Natronlauge (R. MEYER, GLIKIN, B. 40, 1457). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 158°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton.

2,3-Bis-[4-acetoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{24}H_{21}O_5N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus 2,3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin durch Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (HERZIG, H. MEYER, M. 17, 437). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—208°.

2.3-Bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-phthalimidin $C_{34}H_{23}O_5N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \end{array} N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 2.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin durch Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung (H. MEYER, *M.* **20**, 364; R. MEYER, GLIKIN, *B.* **40**, 1457). — Krystalle (aus Eisessig). F: 242—244° (H. M.), 236—238° (R. M., G.). Unlöslich in Alkohol (H. M.).

2-Oxy-3-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(C_6H_4 \cdot OH) \end{array} N \cdot OH$.

B. Durch Erwärmen von 3-[4-Oxy-phenyl]-phthalid in alkal. Lösung mit Hydroxylaminhydrochlorid (R. MEYER, KISSIN, *B.* **42**, 2835). — Blättchen mit $1CH_4O$ (aus Methanol). F: 215—216°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2-Benzoyloxy-3-[4-benzoyloxy-phenyl]-phthalimidin $C_{28}H_{19}O_5N =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5) \end{array} N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus 2-Oxy-3-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin durch Einw. von Benzoylchlorid in alkal. Lösung (R. MEYER, KISSIN, *B.* **42**, 2836). — Nadeln (aus Methanol). F: 233—234°.

4. 1-Oxy-3-oxo-1-benzyl-isoindolin, 3-Oxy-3-benzyl-phthalimidin

$C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(CH_2 \cdot C_6H_5)(OH) \end{array} NH$.

3-Oxy-3-[α -nitro-benzyl]-phthalimidin $C_{18}H_{13}O_4N_2 =$

$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}[CH(NO_2) \cdot C_6H_5](OH) \end{array} NH$. Vgl. ms-Nitro-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid, Bd. X, S. 757.

5. 4-Oxy-5-oxo-2.3-diphenyl-pyrrolidin, 4-Oxy-2.3-diphenyl-pyrrolidon-(5) $C_{18}H_{15}O_2N =$

$\begin{array}{c} HO \cdot HC \text{---} CH \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$

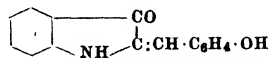
4-Oxy-1.2.3-triphenyl-pyrrolidon-(5) $C_{22}H_{19}O_2N = \begin{array}{c} HO \cdot HC \text{---} CH \cdot C_6H_5 \\ | \quad \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5 \end{array}$ B.

Aus 4.5-Dioxo-1.2.3-triphenyl-pyrrolidin durch Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure (BORSCHKE, *B.* **42**, 4077). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 238°.

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-10} O_2 N$.**1. Oxy-oxo-Verbindungen** $C_{18}H_{11}O_2N$.

1. 4-Oxy-1-oxo-3-phenyl-1.2-dihydro-isochinolin, 4-Oxy-3-phenyl-isochinolon-(1) (4-Oxy-3-phenyl-isocarbostyryl) $C_{18}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} C(OH) \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CO \text{---} NH \end{array}$
ist desmotrop mit 1.4-Dioxy-3-phenyl-isochinolin, S. 190.

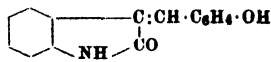
2. 3-Oxo-2-[4-oxy-benzal]-indolin, 2-[4-Oxy-benzal]-indoxyl, 4-Oxy-benzaldehyd-indogenid¹⁾ $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Pflanzenindican (Syst. No. 4753E) und 4-Oxy-benzaldehyd beim Erhitzen mit wäßr. Oxalsäure-Lösung (A. G. PERKIN, THOMAS, *Soc.* **95**, 799). — Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 267—269°. Sehr schwer löslich in Äther mit grüner Fluorescenz. Löslich in Natronlauge mit scharlach-roter Farbe.



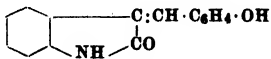
2-[4-Acetoxy-benzal]-indoxyl, 4-Acetoxy-benzaldehyd-indogenid¹⁾ $C_{17}H_{13}O_5N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{array} C \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Orangefarbene Blättchen. F: 223—224° (A. G. PERKIN, THOMAS, *Soc.* **95**, 799). Löst sich in Äther mit grüner Fluorescenz.

¹⁾ Zur Bezeichnung „Indogenid“ vgl. BAYER, *B.* **16**, 2204.

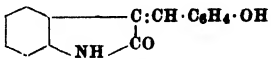
3. **2-Oxo-3-salicylal-indolin, 3-Salicylal-oxindol, Salicylaldehydisoindogenid**¹⁾ $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Oxindol und Salicylaldehyd in siedender alkoholischer Lösung in Gegenwart von Spuren von Piperidin (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133, 134; *Bl.* [4] **5**, 1038). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 195°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.



4. **2-Oxo-3-[3-oxy-benzal]-indolin, 3-[3-Oxy-benzal]-oxindol, 3-Oxy-benzaldehyd-isoinndogenid**¹⁾ $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Oxindol und 3-Oxy-benzaldehyd in siedender alkoholischer Lösung in Gegenwart von Spuren von Piperidin (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133, 134; *Bl.* [4] **5**, 1038). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 280°. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe.

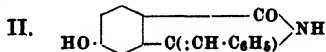
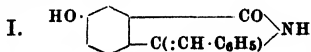


5. **2-Oxo-3-[4-oxy-benzal]-indolin, 3-[4-Oxy-benzal]-oxindol, 4-Oxy-benzaldehyd-isoinndogenid**¹⁾ $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Oxindol und 4-Oxy-benzaldehyd in siedender alkoholischer Lösung in Gegenwart von Spuren von Piperidin (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133, 134; *Bl.* [4] **5**, 1038). — Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). *F.*: oberhalb 300°. Löslich in Alkalien mit intensiv gelber Farbe



3-Anisal-oxindol, Anisaldehydisoindogenid¹⁾ $C_{16}H_{13}O_2N$ = $C_6H_4-C(=O)-CH(C_6H_4-O-CH_3)-NH$ — CO. *B.* Aus Oxindol und Anisaldehyd in siedender alkoholischer Lösung in Gegenwart von Spuren von Piperidin (WAHL, BAGARD, *C. r.* **149**, 133; *Bl.* [4] **5**, 1037). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 157°.

6. **5(oder 6)-Oxy-3-oxo-1-benzal-isoinndolin, 6(oder 5)-Oxy-3-benzal-phthalimidin** $C_{15}H_{11}O_3N$, Formel I oder II.

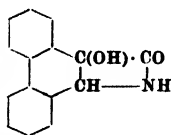


6(oder 5)-Äthoxy-3-benzal-phthalimidin $C_{17}H_{15}O_3N$ =

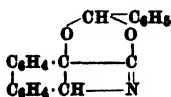
$C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4-C(=O)-CH(C_2H_5)-NH$ — CO. *B.* Beim Behandeln von 4(oder 5)-Äthoxy-desoxybenzoin-carbonsäure-(2)-amid (Bd. X, S. 972) mit Acetylchlorid (ONNERTZ, *B.* **34**, 3739). — Hellgelbe Blättchen (aus Essigsäure). *F.*: 160—162°. Leicht löslich in warmem Eisessig und Essigester, löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

7. **Lactam der 10-Amino-9-oxy-9.10-dihydro-phenanthren-carbonsäure-(9), Oxydihydrophenanthranil**

$C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten aus den beiden stereoisomeren Diphenylenweinsäuredinitrilen (Bd. X, S. 570) bei der Einw. von rauchender Salzsäure (JAPP, MILLER, *Soc.* **51**, 34; J., KNOX, *Soc.* **87**, 691, 695). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 183° (J., M.; J., KN.). Zersetzt sich beim Erhitzen über 200° (J., M.). Löst sich in Alkalicarbonaten und wird aus diesen Lösungen durch starke Säuren wieder ausgefällt (J., M.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig Phenanthrenchinson (J., M.). Liefert bei längerem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 130° 9-Oxy-phenanthren, Di-[phenanthryl-(9)]-äther (Bd. VI, S. 707) und 2,3;4,5-Bis-diphenylen-furan (Bd. XVII, S. 102) (J., KN.). Zersetzt sich beim Kochen mit Soda-Lösung unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung eines rotbraunen Niederschlags (J., M.). — Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe (J., KN., *Soc.* **87**, 701).



Verbindung $C_{23}H_{19}O_3N$, besitzt vielleicht nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Oxydihydrophenanthranil mit Benzaldehyd (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 696). — Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 245—246° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Natronlauge und Soda-Lösung.

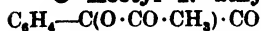


N-Äthyl-oxydihydrophenanthranil $C_{17}H_{15}O_3N$ = $C_6H_4-C(=O)-CH(C_2H_5)-NH$ — CO. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Hydrolyse von nadelförmigem Diphenylenweinsäuredinitril

¹⁾ Zur Bezeichnung „Isoindogenid“ vgl. CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, *B.* **42**, 835.

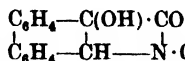
(Bd. X, S. 570) mit alkoh. Salzsäure (JAPP, KNOX, *Soc.* 87, 692). Beim Kochen von Oxydihydrophenanthranil mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (J., KN., *Soc.* 87, 696). Neben Phenanthranil (S. 354) bei der Hydrolyse von Phenanthranil-äthyläther (S. 149) mit alkoh. Kalilauge (J., KN., *Soc.* 87, 699). — Nadeln (aus Benzol). F: 207°.

O-Acetyl-N-äthyl-oxydihydrophenanthranil $C_{19}H_{17}O_3N =$



$C_6H_5-CH-N\cdot C_2H_5$. B. Bei längerer Einw. von Acetanhydrid auf N-Äthyl-oxydihydrophenanthranil (S. 594) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (JAPP, KNOX, *Soc.* 87, 697). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 148–149°.

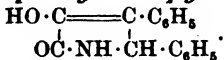
N-Acetyl-oxydihydrophenanthranil $C_{17}H_{15}O_3N =$



$C_6H_5-CH-N\cdot CO\cdot CH_3$. B. Bei längerer Einw. von Acetanhydrid auf Oxydihydrophenanthranil (S. 594) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (JAPP, KNOX, *Soc.* 87, 695). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190–192° (Zers.). Unlöslich in Soda-Lösung. — Zersetzt sich bei längerer Einw. von Soda-Lösung auf dem Wasserbad unter Bildung einer amorphen, braunen Substanz.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{13}O_2N$.

1. **4-Oxy-5-oxo-2,3-diphenyl- Δ^1 -pyrrolin, 4-Oxy-2,3-diphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5)** $C_{16}H_{13}O_2N =$

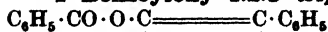


4-Acetoxy-1,2,3-triphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) $C_{24}H_{19}O_3N =$



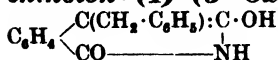
$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5$. B. Bei längerem Kochen von 4,5-Dioxo-1,2,3-triphenylpyrrolidin mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (BORSCHKE, *B.* 42, 4076). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 185°.

4-Benzoyloxy-1,2,3-triphenyl- Δ^1 -pyrrolon-(5) $C_{29}H_{21}O_3N =$



$OC\cdot N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5$. B. Aus 4,5-Dioxo-1,2,3-triphenylpyrrolidin und Benzoylchlorid in Pyridin (B., *B.* 42, 4077). — Krystalle (aus Toluol). F: 174°.

2. **3-Oxy-1-oxo-4-benzyl-1,2-dihydro-isochinolin, 3-Oxy-4-benzyl-isochinolon-(1) (3-Oxy-4-benzyl-isocarbostyryl)** $C_{16}H_{13}O_2N =$

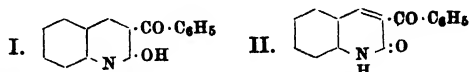


ist desmotrop mit 1,3-Dioxy-4-benzyl-isochinolin, S. 191.

1) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_2N$.

1. **2-Oxy-3-benzoyl-chinolin**

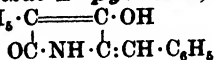
bezw. **2-Oxo-3-benzoyl-1,2-dihydro-chinolin, 3-Benzoyl-chinolon-(2)** $C_{16}H_{11}O_2N$, Formel I bezw. II, **3-Benzoyl-carbostyryl**. B. Beim Erhitzen



von 2-Amino-benzaldehyd mit Benzoylessigester (FRIEDLAENDER, GÖHRING, *B.* 16, 1838). — Schmilzt oberhalb 270°.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{13}O_2N$.

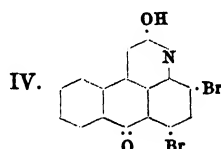
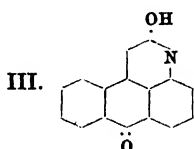
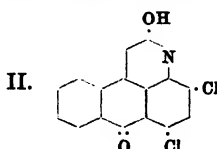
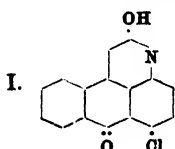
1. **3-Oxy-5-oxo-4-phenyl-2-benzal- Δ^1 -pyrrolin, 3-Oxy-4-phenyl-2-benzal- Δ^1 -pyrrolon-(5)** $C_{17}H_{13}O_2N =$



ist desmotrop mit 3,5-Dioxo-4-phenyl-2-benzal-pyrrolidin, S. 538.

6-Chlor-4.5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 4-Chlor-anthrapyridon $C_{18}H_9O_2NCl$. Formel I, bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 4-Chlor-1-acetamino-anthrachinon beim Kochen mit geschmolzenem Kaliumacetat in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 209033; *C.* 1908 I, 1680; *Frdl.* 9, 736). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Nitrobenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und gelber Fluorescenz; löslich in siedenden, verdünnten Alkalien mit gelber Farbe.

6.8-Dichlor-4.5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 2.4-Dichlor-anthrapyridon $C_{18}H_7O_2NCl_2$, Formel II, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Kochen von 2.4-Dichlor-1-acetamino-anthrachinon mit Natriumacetat und Kupferchlorür in Nitrobenzol (BASF, D. R. P. 191111; *C.* 1908 I, 570; *Frdl.* 9, 788).

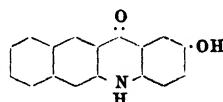


8-Brom-4.5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 2-Brom-anthrapyridon $C_{18}H_9O_2NBr$, Formel III, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-1-acetamino-anthrachinon mit entwässertem Natriumacetat und Kupferchlorür in Nitrobenzol zum Sieden (BASF, D. R. P. 191111; *C.* 1908 I, 569; *Frdl.* 9, 787) oder mit Kaliumhydroxyd in Nitrobenzol auf 140° (BAYER & Co., D. R. P. 203752; *C.* 1908 II, 1658; *Frdl.* 9, 735). — Löst sich in Pyridin und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B. & Co.).

6.8-Dibrom-4.5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 2.4-Dibrom-anthrapyridon $C_{18}H_7O_2NBr_2$, Formel IV, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dibrom-1-acetamino-anthrachinon mit Kaliumhydroxyd in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 203752; *C.* 1908 II, 1658; *Frdl.* 9, 735). — Löst sich in Pyridin und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 150° 2-Brom-4-p-toluidino-anthrapyridon (?) (Syst. No. 3428) (B. & Co., D. R. P. 201904; *C.* 1908 II, 1307; *Frdl.* 9, 736).

2 Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{11}O_2N$.

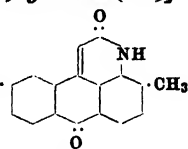
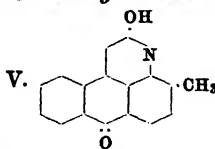
1. 7-Oxy-9-oxo-9.10-dihydro-2.3-benzo-acridin, 7-Oxy-2.3-benzo-acridon (7-Oxy-2.3-benzo-acridol) $C_{17}H_{11}O_2N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 3–4-stündiges Erhitzen von [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-p-anisid (Bd. XIII, S. 494) mit 7,5%iger Salzsäure im Rohr auf 170° (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 18). — Dunkelrot. *F:* 275°. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln mit grüner Fluorescenz; leicht löslich in Alkalilaugen mit rotvioletter Farbe.



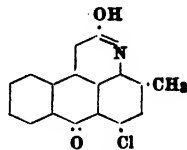
Methyläther $C_{18}H_{13}O_2N = C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Durch Kochen von 7-Oxy-2.3-benzo-acridon mit Natriumäthylat und Methyljodid in Alkohol (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 20). — *F:* 175°. Unlöslich in Alkalien.

O-Acetylderivat $C_{19}H_{15}O_2N = C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Durch gelindes Erhitzen von 7-Oxy-2.3-benzo-acridon mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 21). — Gelb. *F:* 324°. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln mit grüner Fluorescenz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

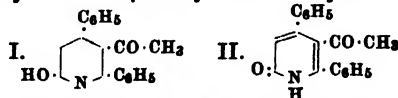
2. 2-Oxy-8-methyl-4.5(CO)-benzoylen-chinolin, Lactim der [4-Amino-3-methyl-anthron-(9)-yliden-(10)]-essigsäure bzw. **2-Oxo-8-methyl-4.5(CO)-benzoylen-1.2-dihydro-chinolin, 8-Methyl-4.5(CO)-benzoylen-chinolon-(2), Lactam der [4-Amino-3-methyl-anthron-(9)-yliden-(10)]-essigsäure** $C_{17}H_{11}O_2N$, Formel V bzw. VI, **8-Methyl-4.5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 2-Methyl-anthrapyridon, 2-Methyl-pyridanthron**. *B.* Beim Erhitzen von 1-Diacetylamino-2-methyl-anthrachinon auf 210° (BASF, D. R. P. 212 204; *C.* 1909 II, 667; *Frdl.* 9, 738). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Löslich in Schwefelsäure mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz.



6-Chlor-8-methyl-4.5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 4-Chlor-2-methyl-anthrapyridon $C_{17}H_{10}O_2NCl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Man erhitzt 4-Chlor-1-acetamino-2-methyl-anthrachinon über seinen Schmelzpunkt (BASF, D. R. P. 212204, 217395; *C.* 1909 II, 667; 1910 I, 395; *Frdl.* 9, 738, 772). — Liefert beim Erhitzen mit wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak unter Druck 4-Amino-2-methyl-anthrapyridon (Syst. No. 3428) (BASF, D. R. P. 217395). Beim Erhitzen mit 2-Amino-anthrachinon unter Druck auf 230–240° in Gegenwart von Natriumacetat-Lösung entsteht 4-[Anthrachinonyl-(2)-amino]-2-methyl-anthrapyridon (Syst. No. 3428) (BASF, D. R. P. 217396; *C.* 1910 I, 396; *Frdl.* 9, 772); reagiert analog mit jeder der beiden Aminogruppen des 2.6-Diamino-anthrachinons und des 2.7-Diamino-anthrachinons (BASF, D. R. P. 217396.)



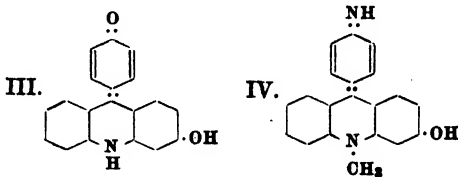
3. 6-Oxy-3'-oxo-3-äthyl-2.4-diphenyl-pyridin, 6-Oxy-2.4-diphenyl-3-acetyl-pyridin bezw. **6.3'-Dioxo-3-äthyl-2.4-diphenyl-1.6-dihydro-pyridin, 2.4-Diphenyl-3-acetyl-pyridin** I. $C_{21}H_{15}O_2N$, Formel I bezw. II. *B.* Aus dem Äthylester der δ -Imino- β,β -diphenyl- γ -acetyl- α -butylen- α -carbonsäure (Bd. X, S. 838) beim Erhitzen im Vakuum auf 300° (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 75, 781). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 225°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol; löslich in verd. Kalilauge, unlöslich in Salzsäure.



n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_2N$.

1. 3-Oxy-9-[4-oxo-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-9.10-dihydro-acridin $C_{19}H_{13}O_2N$, Formel III.

10-Methyl-3-oxy-9-[4-imino-cyclohexadien-(2.5)-yliden]-9.10-dihydro-acridin $C_{20}H_{15}ON$, Formel IV. Siehe bei 10-Methyl-3-oxy-9-[4-amino-phenyl]-acridiniumhydroxyd, Syst. No. 3425.



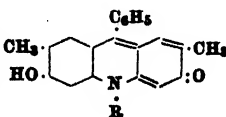
2. 3-Oxo-1-phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6H_4 \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}$.

2-Oxy-3-phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6H_4 \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$. *B.* Beim Erwärmen von 3-Phenyl-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid (Bd. XVIII, S. 72) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Kalilauge (R. MEYER, KISSIN, *B.* 42, 2836). — Farblose Krystalle (aus Äther); gelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 204–205°. Die farblosen Krystalle färben sich an der Luft sowie beim Erhitzen allmählich gelb und werden bei 120° wieder farblos; auch die gelben Krystalle werden bei 120° farblos.

2-Benzoyloxy-3-phenyl-3-[4-benzoyloxy-phenyl]-phthalimidin $C_{24}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6H_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6H_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung nach SCHOTTEN-BAUMANN (R. MEYER, KISSIN, *B.* 42, 2836). — Nadeln (aus Methanol). *F.*: 150–151°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

3. 6-Oxy-3-oxo-2.7-dimethyl-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin $C_{21}H_{17}O_2N$, s. nebenstehende Formel ($R = H$).

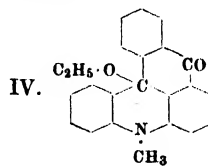
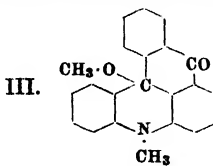
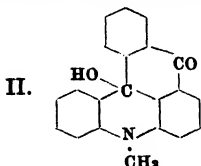
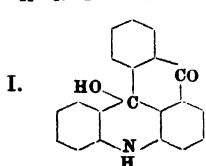
6-Oxy-3-oxo-2.7.10-trimethyl-9-phenyl-3.10-dihydro-acridin, Anhydro-[benzoflaval-hydroxymethylat] $C_{22}H_{19}O_2N$, s. nebenstehende Formel ($R = \text{CH}_3$), s. S. 194.



o) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-27} O_2 N$.

1. 9-Oxy-10-oxo-9,10-dihydro-cöramiden, Cöramidonol $C_{20}H_{13}O_2N$, Formel I.

16-Methyl-9-oxy-10-oxo-9,10-dihydro-cöramiden, N-Methyl-cöramidonol $C_{21}H_{15}O_2N$, Formel II. Vgl. hierzu N-Methyl-cöramidoniumhydroxyd, S. 364.



16-Methyl-9-methoxy-10-oxo-9,10-dihydro-cöramiden, N-Methyl-cöramidonol-methyläther $C_{22}H_{17}O_2N$, Formel III. Tiefbraune, metallglänzende Blättchen. F: 155° (DECKER, SCHENK, A. 348, 247).

16-Methyl-9-äthoxy-10-oxo-9,10-dihydro-cöramiden, N-Methyl-cöramidonol-äthyläther $C_{22}H_{19}O_2N$, Formel IV. B. Beim Kochen von N-Methyl-cöramidonol (s. o.) mit absol. Alkohol (DECKER, SCHENK, A. 348, 247). — Tafeln. F: 152°.

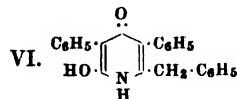
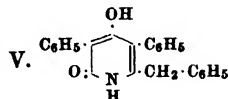
2. 2-Oxy-5-oxo-3,4-diphenyl-2-benzyl- Δ^3 -pyrrolin, 2-Oxy-3,4-diphenyl-2-benzyl- Δ^3 -pyrrolon-(5) $C_{23}H_{19}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH \end{matrix}$ Vgl. α, β -Diphenyl- β -phenacetyl-acrylsäure-amid, Bd. X, S. 789.

1-Äthyl-2-oxy-3,4-diphenyl-2-benzyl- Δ^3 -pyrrolon-(5) $C_{25}H_{23}O_2N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot N(C_2H_5) \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH \end{matrix}$ Vgl. α, β -Diphenyl- β -phenacetyl-acrylsäure-äthylamid, Bd. X, S. 789.

2-Oxy-3,4-diphenyl-2-[α -nitro-benzyl]- Δ^3 -pyrrolon-(5) $C_{23}H_{19}O_4N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot C_6H_5 \\ | \\ OC \cdot NH \cdot C[CH(NO_2) \cdot C_6H_5] \cdot OH \end{matrix}$ Vgl. δ -Nitro- γ -oxo- α, β, δ -triphenyl- α -butylen- α -carbon-säure-amid, Bd. X, S. 789.

p) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-29} O_2 N$.

4(bzw. 6)-Oxy-6(bzw. 4)-oxo-3,5-diphenyl-2-benzyl-1,6(bzw. 1,4)-dihydro-pyridin, 4(bzw. 6)-Oxy-3,5-diphenyl-2-benzyl-pyridon-(6 bzw. 4) $C_{24}H_{19}O_2N$, Formel V bzw. VI, ist desmotrop mit 4,6-Dioxy-3,5-diphenyl-2-benzyl-pyridin, S. 195.



2. Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-3} O_3 N$.

1. α -Oxy- β, α' -dioxo-trimethylenimin $C_8H_5O_3N = \begin{matrix} OC \cdot CO \\ | \\ HO \cdot HC \cdot NH \end{matrix}$.

α -Oxy- β, α' -bis-benzimino-trimethylenimin $C_{17}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C : C : N \cdot CO \cdot C_6H_5$.

B. Aus dem Hydrat des Trisbenzoylcyanids (S. 630) beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung (DIELS, STEIN, B. 40, 1665). — Nadeln (aus Methyläthylketon). F: 208—210°. Leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in heißem Aceton, schwer

löslich in heißem Alkohol, Methanol und Benzol, unlöslich in Äther, Chloroform und Wasser. — Liefert beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig oder beim Einleiten von Stickoxyden in die Suspension in Eisessig N,N'-Dibenzoyl-oxamid. Gibt beim Kochen mit verd. Natronlauge die Verbindung $C_{17}H_{11}O_5N_3$ (S. 568). Beim Behandeln mit Acetanhydrid und Zinkchlorid erhält man die Verbindung $C_{13}H_{11}O_5N_3$ (S. 631).

2. 3-Oxy-2,5-dioxo-pyrrolidin, Äpfelsäureimid, Malimid $C_4H_5O_3N =$

$$\begin{array}{c} H_2C - CH \cdot OH \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$$

a) *Imid der d-Äpfelsäure, d-Malimid* $C_4H_5O_3N =$
$$\begin{array}{c} H_2C - CH \cdot OH \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$$

N-Benzyl-d-malimid $C_{11}H_{11}O_3N =$
$$\begin{array}{c} H_2C - CH \cdot OH \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$
 . B. Aus [d-Äpfelsäure]-

β -benzylamid beim Erhitzen im Vakuum auf 150° (Lutz, *J. pr.* [2] 70, 9). — Nadeln. Rhombisch (BARTALINI, *G.* 23 I, 174; Doss, *J. pr.* [2] 70, 13). F: 105° (L.). $[\alpha]_D^{25} + 58,7^\circ$ (Alkohol; c = 2) (L.). Thermische Analyse der Gemische mit N-Benzyl-dl-malimid: L. — Gibt mit 1 Mol wäsr. Alkali in der Kälte [d-Äpfelsäure]- β -benzylamid zurück (L.).

O-Benzoyl-N-benzyl-d-malimid $C_{18}H_{15}O_4N =$
$$\begin{array}{c} H_2C - CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$
 . B.

Beim Erhitzen von N-Benzyl-d-malimid mit Benzoylchlorid auf 160 – 170° (Lutz, *J. pr.* [2] 70, 11). — Nadeln (aus Methanol). F: 126 – 127° . $[\alpha]_D^{25} + 24,7^\circ$ (Aceton; c = 2).

b) *Imid der l-Äpfelsäure, l-Malimid* $C_4H_5O_3N =$
$$\begin{array}{c} H_2C - CH \cdot OH \\ | \quad | \\ OC \cdot NH \cdot CO \end{array}$$

N-Phenyl-l-malimid, l-Malanil $C_{10}H_9O_3N =$
$$\begin{array}{c} H_2C - CH \cdot OH \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$
 . B. Beim Er-

hitzen von saurem l-äpfelsaurem Anilin auf 150 – 160° (GRUSTINIANI, *G.* 23 I, 178; vgl. a. ARPPE, *A.* 96, 109). — Nadeln (aus Wasser) oder Blättchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 170° (A.; G.). Ist sublimierbar (A.). $[\alpha]_D^{25} - 34^\circ$ (in 0,2%iger Lösung) (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (A.). — Liefert beim Erhitzen auf 200° Fumarsäure und Maleinanil (G.). Gibt beim Kochen mit Ammoniak (A.; vgl. hingegen TINGLE, BATES, *Am. Soc.* 31, 1239) oder beim Behandeln mit Kalilauge oder Barytwasser (G.; vgl. T., B.) das entsprechende Salz des [l-Äpfelsäure]-monoanilids.

O-Acetyl-N-phenyl-l-malimid, O-Acetyl-l-malanil $C_{15}H_{11}O_4N =$

$$\begin{array}{c} H_2C - CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$
 . B. Beim Kochen äquimolekularer Mengen l-Malanil und Acetylchlorid in Benzol (BISCHOFF, *B.* 24, 2007). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137° . Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem Wasser.

N-o-Tolyl-l-malimid $C_{11}H_{11}O_3N =$
$$\begin{array}{c} H_2C - CH \cdot OH \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$$
 . B. Beim Schmelzen

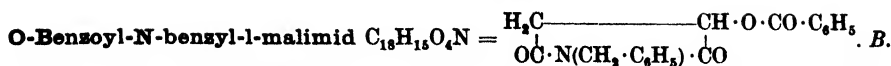
äquimolekularer Mengen von o-Toluidin und l-Äpfelsäure (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2044). — Krystalle (aus Äther und Benzol). F: $114,5$ – 116° . Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln; löslich in Wasser, Salzsäure und Soda-Lösung. — Gibt mit Ferriehlorid-Lösung eine orangefarbene Färbung.

N-p-Tolyl-l-malimid $C_{11}H_{11}O_3N =$
$$\begin{array}{c} H_2C - CH \cdot OH \\ | \quad | \\ OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array}$$
 . B. Beim Erhitzen von

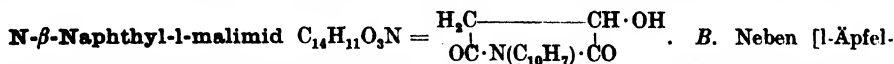
saurem l-äpfelsaurem p-Toluidin auf 150° (GRUSTINIANI, *G.* 23 I, 180). — Bläugelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 184° . Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser.

N-Benzyl-l-malimid $C_{11}H_{11}O_3N =$
$$\begin{array}{c} H_2C - CH \cdot OH \\ | \quad | \\ OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \end{array}$$
 . B. Durch Erhitzen

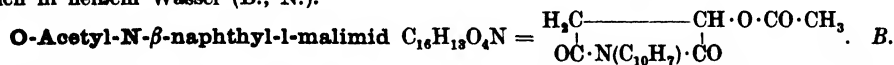
von [l-Äpfelsäure]- β -benzylamid im Vakuum auf 150° (Lutz, *J. pr.* [2] 70, 10; vgl. GRUSTINIANI, *G.* 23 I, 173; LADENBURG, HERZ, *B.* 30, 1582). — Wurde nicht völlig optisch rein erhalten. Nadeln. F: 104 – 105° (L.). $[\alpha]_D^{25} - 53,2^\circ$ (Alkohol; c = 2) (L.). Thermische Analyse und Löslichkeit in Wasser bei 18° von Gemischen mit N-Benzyl-dl-malimid: L.



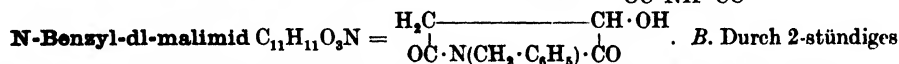
Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von N-Benzyl-l-malimid und Benzoylchlorid auf 160° bis 170° (Lutz, *J. pr.* [2] 70, 12). — Krystalle (aus Methanol). F: 126—127°. $[\alpha]_D$: —24,5° (Aceton; c = 2). Thermische Analyse der Gemische mit O-Benzoyl-N-benzyl-dl-malimid: L.



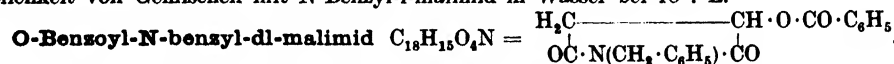
säure]-bis- β -naphthylamid beim Erhitzen von 1 Mol l-Äpfelsäure mit 2 Mol β -Naphthylamin auf 150—160° (BISCHOFF, NASTVOGEL, *B.* 23, 2046). — Krystalle (aus Alkohol). F: 193° (B., N.), 193—195° (WALDEN, *Ph. Ch.* 17, 250). $[\alpha]_D$: —51,5° (Eisessig; c = 1) (W.). Schwer löslich in heißem Wasser (B., N.).



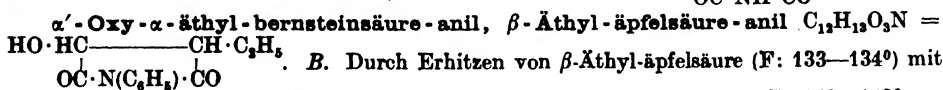
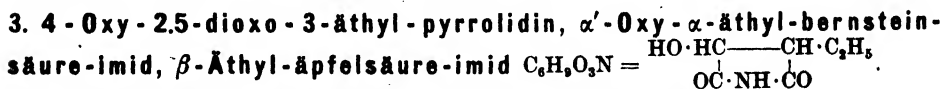
Aus N- β -Naphthyl-l-malimid und Acetylchlorid in Benzol (BISCHOFF, *B.* 24, 2008). — Blättchen (aus Benzol). F: 116° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.



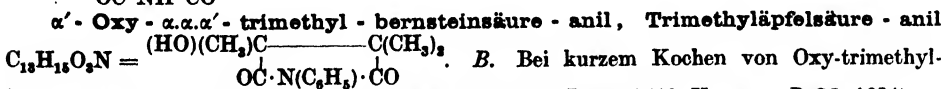
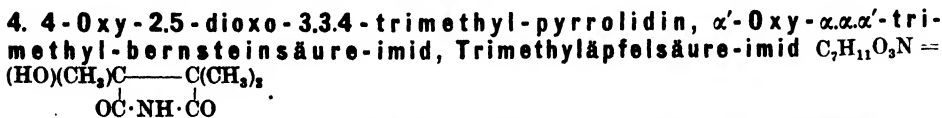
Erhitzen von [dl-Äpfelsäure]- β -benzylamid im Vakuum auf 150° (Lutz, *J. pr.* [2] 70, 8). — Monokline Blättchen oder Nadeln. F: 118°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton. Thermische Analyse der binären Systeme mit den optischen Komponenten: L. Löslichkeit von Gemischen mit N-Benzyl-l-malimid in Wasser bei 18°: L.



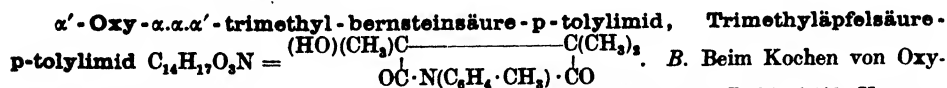
B. Durch 1½-stündiges Erhitzen äquimolekularer Mengen von N-Benzyl-dl-malimid und Benzoylchlorid auf 160—170° (Lutz, *J. pr.* [2] 70, 9). — Nadeln (aus Methanol). F: 100—101°. Leicht löslich in heißem Methanol, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser. Thermische Analyse der Gemische mit O-Benzoyl-N-benzyl-l-malimid: L.



B. Durch Erhitzen von β -Äthyl-äpfelsäure (F: 133—134°) mit Anilin (FICHTER, GOLDHABER, *B.* 37, 2382). — Nadelchen (aus Wasser). F: 142—143°.



B. Bei kurzem Kochen von Oxy-trimethyl-bernsteinsäure mit Anilin (AUWERS, v. CAMPENHAUSEN, *B.* 29, 1546; KOMPFA, *B.* 29, 1624). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146° (AU., v. C.), 145° (K.). Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich (K.).



B. Beim Kochen von Oxy-trimethyl-bernsteinsäure mit p-Toluidin (AUWERS, v. CAMPENHAUSEN, *B.* 29, 1546; KOMPFA, *B.* 29, 1624). — Nadeln (aus Alkohol). F: 184—185° (AU., v. C.), 185° (K.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, löslich in Benzol, Eisessig und Essigester, leicht in Aceton und Chloroform (AU., v. C.).

α' -Acetoxy- α,α,α' -trimethyl-bernsteinsäure-p-tolylimid, O-Acetyl-trimethyl-äpfelsäure-p-tolylimid $C_{16}H_{19}O_4N = \begin{array}{c} (CH_3 \cdot CO \cdot O)(CH_3)C \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \end{array} \text{C}(CH_3)_3$. B. Beim

Behandeln der vorangehenden Verbindung mit Acetylchlorid (AUWERS, v. CAMPENHAUSEN, B. 29, 1546; KOMPPA, B. 29, 1624). — Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 131° (Au., v. C.; K.). Schwer löslich in kaltem Äther (Au., v. C.). — Gibt beim Kochen mit 20%iger wäßriger Natronlauge Isobuttersäure-p-toluidid (Au., v. C., B. 29, 1549; v. Au., UNGEMACH, B. 67 [1934], 249, 251), beim Kochen mit 10%iger alkoholischer Kalilauge außerdem Oxy-trimethyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid (F: 156°), das ursprünglich von Au., v. C. als Acetoxy-trimethyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid (Bd. XII, S. 967) aufgefaßt worden war (v. Au., U.); letztgenannte Verbindung (F: 145—146°) entsteht bei der Einw. von 1 Mol p-Toluidin auf α' -Acetoxy- α,α,α' -trimethyl-bernsteinsäure-p-tolylimid in Benzol bei 15—20° (v. Au., U.). Beim Behandeln mit 1 Mol methylalkoholischer Kalilauge in der Kälte erhält man Oxy-trimethyl-bernsteinsäure-mono-p-toluidid und α' -Oxy- α,α,α' -trimethyl-bernsteinsäure-p-tolylimid (v. Au., U.; vgl. Au., v. C.; K., B. 29, 1548).

5. 3-Oxy-2,5-dioxo-3-methyl-4-isoamyl-pyrrolidin, α -Oxy- α -methyl- α' -isoamyl-bernsteinsäure-imid, α -Methyl- β -isoamyl-äpfelsäure-imid $C_{16}H_{17}O_3N = \begin{array}{c} C_6H_{11} \cdot HC \\ \text{OC} \cdot NH \cdot CO \end{array} \text{C}(CH_3) \cdot OH$. B. Beim Behandeln von β -Oxy- α -isoamyl- β -cyan-

buttersäure-äthylester mit alkoh. Salzsäure unter Kühlung (AUDEN, PERKIN, ROSE, Soc. 75, 914). — Nadeln (aus Petroläther). F: 104°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Petroläther und Wasser. — Liefert beim Kochen mit Soda-Lösung α -Oxy- α -methyl- α' -isoamyl-bernsteinsäure-monoamid.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-5}O_3N$.

1. 3-Oxy-2,5-dioxo- Δ^2 -pyrrolin, Oxymaleinsäure-imid $C_4H_3O_3N = \begin{array}{c} HC \\ \text{OC} \cdot NH \cdot CO \end{array} \text{C} \cdot OH$

Oxymaleinsäure-anil $C_{10}H_7O_3N = \begin{array}{c} HC \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \text{C} \cdot OH$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-2,3,5-trioxy-pyrrolidin, S. 553.

Acetoxymaleinsäure-anil $C_{12}H_9O_4N = \begin{array}{c} HC \\ \text{OC} \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array} \text{C} \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Entsteht neben Xanthoxalanil (Syst. No. 3633) aus α -Oxy-maleinsäure- α -anilid beim Erwärmen mit Acetanhydrid und wenig konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder besser beim Kochen mit Acetylchlorid (WOHL, FREUND, B. 40, 2303). — Braune Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff). F: 126°.

Phenoxychlormaleinsäure-imid $C_{10}H_6O_3NCl = \begin{array}{c} ClC \\ \text{OC} \cdot NH \cdot CO \end{array} \text{C} \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Aus Mucophenoxychlorsäure-oxim (Bd. VI, S. 171) durch mehrstündiges Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 100° oder besser bei 1—2-tägigem Stehenlassen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung (WIDTSON, Am. 19, 640). Aus dem Anhydrid des Mucophenoxychlorsäure-oxims $N:CH \cdot CCl$ (Syst. No. 4300) durch Einw. von siedendem Wasser oder beim Aufbewahren in saurer alkoholischer Lösung (W.). — Nadeln (aus Wasser). F: 118—119°. Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. — Liefert bei längerem Kochen mit Wasser das saure Ammoniumsalz der Phenoxychlormaleinsäure.

Phenoxybrommaleinsäure-imid $C_{10}H_6O_3NBr = \begin{array}{c} BrC \\ \text{OC} \cdot NH \cdot CO \end{array} \text{C} \cdot O \cdot C_6H_5$. B. Aus Mucophenoxybromsäure-oxim (Bd. VI, S. 171) bei mehrstündigem Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 100° oder beim Kochen mit Methanol in Gegenwart von konz. Salzsäure (WIDTSON, Am.

19, 635). Aus dem Anhydrid des Mucophenoxybromsäure-oxims $\begin{matrix} \text{N:CH}\cdot\text{CBr} \\ \text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (Syst. No. 4300) beim Sättigen der Suspension in wenig Methanol oder Alkohol mit Chlorwasserstoff (W.). — Tafeln (aus Wasser). F: 148—150° (vorgewärmtes Bad). Leicht löslich in Aceton und Eisessig, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff; leicht löslich in verd. Alkalilauge. — Geht beim Kochen mit Wasser oder bei längerer Einw. von Alkalilauge in Phenoxybrommaleinsäure über. — $\text{AgC}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{NBr}$. Gelbliche Krystalle. — $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{NBr} + \text{CH}_3\cdot\text{OH}$. B. Beim Kochen von Phenoxybrommaleinsäure-imid mit methylalkoholischer Salzsäure (W.). Nadeln (aus Benzol). Beim Erhitzen auf 100° oder beim Erhitzen mit Wasser wird Methanol abgespalten.

Nitrooxymaleinsäure-imid $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_2 = \begin{matrix} \text{O}_2\text{N}\cdot\text{C}=\text{C}\cdot\text{OH} \\ \text{OC}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 4-Nitro-2.3.5-trioxy-pyrrolidin $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_5\text{N}_2 = \begin{matrix} \text{O}_2\text{N}\cdot\text{HC}-\text{CO} \\ \text{OC}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO} \end{matrix}$ S. 555.

2. Oxy-oxo-Verbindungen $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$.

1. 4.6-Dioxy-2-oxo-1.2-dihydro-pyridin, 4.6-Dioxy-pyridon-(2) $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N} = \begin{matrix} \text{HC}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH} \\ \text{OC}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxypyridin, S. 197.

2. 3.4-Dioxy-2-oxo-1.2-dihydro-pyridin, 3.4-Dioxy-pyridon-(2) $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N} = \begin{matrix} \text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CH} \\ \text{OC}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.3.4-Trioxypyridin, S. 196.

3. 2.3-Dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-pyridin, 2.3-Dioxy-pyridon-(4) $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N} = \begin{matrix} \text{HC}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \\ \text{HC}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.3.4-Trioxypyridin, S. 196.

1.2.3-Trioxypyridon-(4), Oxypyromekazonsäure, „Tetraoxypyridin“ $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N} = \begin{matrix} \text{HC}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \\ \text{HC}\cdot\text{N}(\text{OH})\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \end{matrix}$ bzw. desmotrope Formen. Zur Konstitution vgl. PERATONER, R. A. L.

[5] 11 I, 330. — B. Eine additionelle Verbindung aus Oxypyromekazonsäure und Pyromekazonsäure entsteht aus „Nitrosodipyromekazonsäure“ (Bd. XVII, S. 557) in geringer Menge beim Eindampfen ihrer wäßr. Lösung oder in besserer Ausbeute beim Behandeln der wäßr. Lösung mit Schwefeldioxyd unter Kühlung; aus der additionellen Verbindung gewinnt man die freie Oxypyromekazonsäure durch Erhitzen auf 120° oder durch Kochen mit Chloroform (Ost, J. pr. [2] 19, 197). — Krystallisiert aus Wasser meist in Nadeln mit 1 H_2O , häufig auch in wasserfreien Prismen, selten in Nadeln mit 2 H_2O ; zersetzt sich beim Erhitzen; leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther; reagiert sauer gegen Lackmus und zersetzt Carbonate (O.). — Wird durch salpetrige Säure, Salpetersäure und Silber-Lösung oxydiert (O.). Liefert bei 8-tägiger Einw. von Zinn und Salzsäure in der Wärme 2.3.4-Trioxypyridin (O.). Durch überschüssige Alkalien oder Basen tritt rasch Zersetzung und, bei Gegenwart von Luft, Bildung blauer, sehr unbeständiger Verbindungen ein (O.). Gibt mit Ferrichlorid eine intensive schmutzviolette Färbung (O.). — Die Salze verpuffen beim Erhitzen (O.). — $\text{NaC}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N} + \text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (O.). — $\text{KC}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N} + \text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$. Prismen (O.). — $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_2$. Krystallinisch. Sehr schwer löslich in Wasser; wird bei gleichzeitiger Einw. von Ammoniak und Luft blau (O.). — $\text{TiC}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N} + \text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$. Nadeln. Schwer löslich (O.). — $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N})_2$. Löst sich in überschüssiger Ferrichlorid-Lösung mit blauer Farbe (P.). — $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N} + \text{HCl}$. Krystalle. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt (O.). — Verbindung mit Pyromekazonsäure $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_3\text{N} + \text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$. Tafeln (aus Wasser). Zerfällt beim Erhitzen auf 120° oder beim Kochen mit Chloroform in die Komponenten (O.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Triacetylderivat $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{N}$. B. Durch Kochen von Oxypyromekazonsäure mit Essigsäureanhydrid (P., R. A. L. [5] 11 I, 331). — F: 123—124°. — Wird durch Kochen mit Alkohol leicht verseift.

Tribenzoylderivat $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{O}_7\text{N}$. B. Aus Oxypyromekazonsäure beim Behandeln mit Benzoylchlorid (P., R. A. L. [5] 11 I, 331). — F: 162—163°. — Wird durch siedenden Alkohol leicht verseift.

4. 2.6-Dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-pyridin, 2.6-Dioxy-pyridon-(4) $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_4\text{N} = \begin{matrix} \text{HC}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH} \\ \text{HO}\cdot\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}\cdot\text{OH} \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxypyridin, S. 197.

3. 6-Oxy-2-oxo-4-oxymethyl-1,2-dihydro-pyridin, 6-Oxy-4-oxymethyl-pyridon-(2) bezw. 2,6-Dioxy-4-oxymethyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin $C_6H_7O_3N = \begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH} \\ \text{OC} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{C} \cdot \text{OH} \end{array}$ bezw. $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \cdot \text{C}(\text{CH}_3 \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH} \\ \text{OC} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO} \end{array}$ ist desmotrop mit 2,6-Dioxy-4-oxymethyl-pyridin, S. 198.

c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-7}O_3N$.

1. 2-Oxy-5,6-dioxy-3-methyl-5,6-dihydro-pyridin $C_6H_7O_3N = \begin{array}{c} \text{OC} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{OC} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \end{array}$

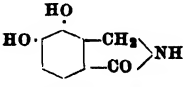
2-Oxy-6-oxo-5-phenylhydrazono-3-methyl-5,6-dihydro-pyridin $C_{11}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{CH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3$ ist desmotrop mit 5-Benzolazo-2,6-dioxy-3-methyl-pyridin, Syst. No. 3448.

2. [1,2-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ol-(6)-dicarbonsäure-(1,2)]-imid, Hydratocantharsäure-imid $C_{10}H_{13}O_3N = \begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \\ \text{H}_2\text{C} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array} \text{NH}$. Zur Konstitution vgl. GADAMER, *Ar.* 260 [1922], 205, 220. — B. Beim Erhitzen von dl-Cantharsäure (Bd. XVIII, S. 414) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (ANDERLINI, GHIRA, *G.* 21 II, 56; A., B. 24, 1997). — Krystalle (aus Wasser oder verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (NEGRI, *G.* 21 II, 56; vgl. a. Groth, *Ch. Kr.* 5, 459). F: 187° (A., GH.; A.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (A.).

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-9}O_3N$.

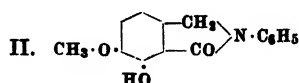
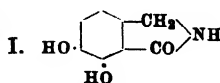
1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_7O_3N$.

1. 4,5-Dioxy-1-oxo-isoindoln, 4,5-Dioxy-phthalimidin $C_6H_7O_3N$, s. nebenstehende Formel.

4,5-Dimethoxy-phthalimidin, Hemipinimidin $C_{10}H_{11}O_3N = \begin{array}{c} \text{HO} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{array} \text{NH}$ 
($\text{CH}_3 \cdot \text{O}$), $C_6H_5 < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array} \text{NH}$. B. Beim Kochen von Hemipinimid mit Zinn und konz. Salzsäure (SALOMON, *B.* 20, 883). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 181°. Löst sich leicht in Salzsäure.

2-Nitroso-4,5-dimethoxy-phthalimidin, Nitrosohemipinimidin $C_{10}H_{11}O_4N_2 = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2C_6H_5 < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot \text{NO}$. B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Hemipinimidin in salzsaurer Lösung bei höchstens 15–20° (SALOMON, *B.* 20, 884). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol. — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge Pseudomekonin (Bd. XVIII, S. 88).

2. 6,7-Dioxy-1-oxo-isoindoln, 6,7-Dioxy-phthalimidin $C_6H_7O_3N$, Formel I.

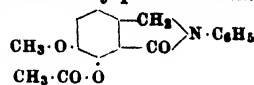


2-Phenyl-7-oxy-6-methoxy-phthalimidin $C_{16}H_{15}O_3N$, Formel II. B. Durch 6-stündiges Kochen von Mekonin (Bd. XVIII, S. 89) oder 2-Phenyl-6,7-dimethoxy-phthalimidin mit Anilin und salzsauerm Anilin (H. MEYER, TURNAU, *M.* 30, 494). — Blättchen (aus Essigsäure oder verd. Alkohol). F: 164°. — Läßt sich mit Dimethylsulfat nicht methylieren. Gibt mit Ferriehlorid eine indigoblaue Färbung.

2-Phenyl-6,7-dimethoxy-phthalimidin $C_{16}H_{15}O_3N = (\text{CH}_3 \cdot \text{O})_2C_6H_5 < \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array} \text{N} \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von Opianensäure-anil (Bd. XII, S. 540) mit Zink und 90%iger Essigsäure

(H. MEYER, TURNAU, *M.* 30, 493). — Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 141°. Leicht löslich in Chloroform, Essigester und Aceton, schwer in Essigsäure und Alkohol, unlöslich in Benzol. — Gibt beim Kochen mit Anilin und salzaurem Anilin 2-Phenyl-7-oxy-6-methoxy-phthalimidin.

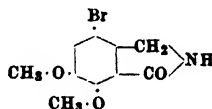
2-Phenyl-6-methoxy-7-acetoxy-phthalimidin $C_{17}H_{15}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2-Phenyl-7-oxy-6-methoxy-phthalimidin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (H. MEYER, TURNAU, *M.* 30, 495). — Nadeln (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 161°.



4-Brom-6.7-dimethoxy-phthalimidin $C_{10}H_9O_3NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von „Bis-brom-m-opindolon“

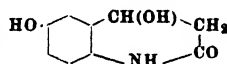
$(CH_3 \cdot O)_2C_6HBr < \begin{smallmatrix} CO \\ CH \end{smallmatrix} > N-N < \begin{smallmatrix} CO \\ CH \end{smallmatrix} > C_6HBr \cdot (O \cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 3638)

mit Zinn und rauchender Salzsäure in Gegenwart von Eisessig (BISTRZYCKI, FINK, *B.* 31, 933). Aus 4-Amino-6.7-dimethoxy-phthalimidin durch Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe durch Brom nach SANDMEYER (Bl., *F.* B. 31, 936). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). F: 203°. Löslich in Alkohol, Benzol und siedendem Wasser. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 4-Brom-6.7-dimethoxy-1-acetoxy-isindolenin (S. 202).



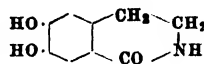
2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_9O_3N$.

1. **4.6-Dioxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 4.6-Dioxy-3.4-dihydro-carbostyryl, 4.6-Dioxy-hydrocarbostyryl** $C_9H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.



4-Oxy-6-methoxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin, 4-Oxy-6-methoxy-hydrocarbostyryl $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH(OH) \cdot CH_3 \\ NH - CO \end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Formen. B. Beim Behandeln von β -Oxy- β -[6-nitro-3-methoxy-phenyl]-propionsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (EICHENGRÜN, EINHOEN, *A.* 262, 177). — Nadeln (aus Wasser). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und warmem Wasser, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Wird am Licht rot. Geht beim Schmelzen, beim Kochen mit Wasser oder bei der Einw. von wenig Säure oder Kalilauge in 6-Methoxy-carbostyryl (S. 173) über. Gibt beim Erwärmen mit Ferrichlorid-Lösung eine blutrote Färbung.

2. **6.7-Dioxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 6.7-Dioxy-3.4-dihydro-isocarbostryl, 6.7-Dioxy-hydroisocarbostryl** $C_9H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen.



6.7-Dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, 6.7-Dimethoxy-hydroisocarbostryl, Corydaldin $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH_3 \\ CO - NH \end{smallmatrix}$ bezw. desmotrope Form.

B. Durch Oxydation von Corydalin (S. 217) mit wäßr. Kaliumpermanganat-Lösung (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 67, 17, 20; 75, 673). Aus Palmatin-sulfat (S. 233) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Kaliumcarbonat-Lösung (FEIST, *Ar.* 245, 613; *C.* 1907 II, 1425; vgl. FEIST, DSCHU, *Ar.* 1925, 303). — Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin (SACHS, *Ar.* 243, 195; 245, 613). F: 175° (D., L., *Soc.* 67, 20; 75, 673), 173° (HAARS, *Ar.* 243, 195). Ultraviolettes Absorptionsspektrum in wäßr. Lösung: D., L., *Soc.* 63, 622. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther (D., L., *Soc.* 67, 20; 75, 673).

2-Methyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Methyl-corydaldin $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH_3 \\ CO - N \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$. B. Durch 6-stündiges Kochen von 4.5-Dimethoxy-2-[β -methylamino-äthyl]-benzaldehyd (S. 170) mit 5%iger Natronlauge (PYMAN, *Soc.* 95, 1272). — Prismen (aus Äther). F: 126° (korr.). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Äther und Xylol, unlöslich in Petroläther, sehr leicht löslich in anderen organischen Lösungsmitteln. Die wäßr. Lösung reagiert sehr schwach alkalisch gegen Lackmus.

¹⁾ Die von DOBBIE, LAUDER (*Soc.* 75, 670) für Corydaldin aufgestellte Formel ist von SPÄTH, DOBROWSKY (*B.* 58 [1925], 1283) durch Synthese bewiesen worden.

2-Äthyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Äthyl-corydaldin $C_{13}H_{17}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_3 \\ \diagup \\ CO-N \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$. B. Aus 4.5-Dimethoxy-2-[β -äthyl-amino-äthyl]-benzaldehyd (S. 170) beim Erwärmen mit Natronlauge (PYMAN, Soc. 95, 1746). — Tafeln (aus Xylol + Petroläther). F: 95° (korr.).

2-Propyl-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Propyl-corydaldin $C_{14}H_{19}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_3 \\ \diagup \\ CO-N \cdot CH_2 \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$. B. Analog der vorangehenden Verbindung. — Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 77° (korr.) (PYMAN, Soc. 95, 1748). Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.

2-Nitroso-6.7-dimethoxy-1-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-isochinolin, N-Nitroso-corydaldin $C_{11}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_3 \\ \diagup \\ CO-N \cdot NO \end{smallmatrix}$. B. Aus Corydaldin und Natriumnitrit in Salzsäure bei 0° (DOBBIE, LAUDER, Soc. 75, 673). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185°. Leicht löslich in kaltem Chloroform; löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Äther und siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther; unlöslich in kalten Alkalien. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbad 6.7-Dimethoxy-3.4-dihydro-isocumarin (Bd. XVIII, S. 91).

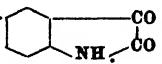
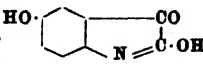
3. 4-Oxy-3.5.1-dioxo-2.6-dimethyl-3.5-diäthyl-pyridin, 4-Oxy-2.6-dimethyl-3.5-diacetyl-pyridin bzw. **4.3.5.1-Trioxo-2.6-dimethyl-3.5-diäthyl-1.4-dihydro-pyridin, 2.6-Dimethyl-3.5-diacetyl-pyridon-(4)** $C_{11}H_{13}O_4N$, Formel I bzw. II. B. Beim Kochen von 2.6-Dimethyl-3.5-diacetylpyron mit wässrig-alkoholischem Ammoniak I. $CH_3 \cdot CO \cdot \begin{smallmatrix} OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{smallmatrix} \cdot CO \cdot CH_3$ II. $CH_3 \cdot CO \cdot \begin{smallmatrix} O \\ || \\ CH_2 \\ | \\ N \\ | \\ CH_3 \end{smallmatrix} \cdot CO \cdot CH_3$ (PALAZZO, ONORATO, C. 1905 I, 1259; G. 35 II, 484). — Nadeln (aus Essigester). F: 232°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln.

4. 4-Oxo-2.2-dimethyl-6-[3.4-dioxy-phenyl]-piperidin, 2.2-Dimethyl-6-[3.4-dioxy-phenyl]-piperidon-(4) $C_{13}H_{17}O_5N = (HO)_2C_6H_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$.

2.2-Dimethyl-6-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-piperidon-(4), „Vanillodiäcetonamin“ $C_{14}H_{19}O_5N = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot HC \cdot NH \cdot C(CH_3)_2$. B. Das Oxalat entsteht bei mehrstündigem Kochen von gleichen Teilen Vanillin und saurem oxalsaurem Diäcetonamin in Alkohol; man zerlegt das Oxalat mit Soda-Lösung (HEINTZ, A. 194, 54). — Gelbliches Harz. Schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Äther mit gelber Farbe, sehr leicht in Alkohol. — $C_{14}H_{19}O_5N + HCl$. Farbloser Niederschlag (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{14}H_{19}O_5N + H_2SO_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Löslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{14}H_{19}O_5N + HNO_3$. Farbloses Krystallpulver (aus Alkohol + Äther), gelbliche Tafelchen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Löslich in siedendem Wasser und siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{14}H_{19}O_5N + 2HCl + PtCl_4$. Braunroter Niederschlag (aus Alkohol + Äther). — Oxalat $2C_{14}H_{19}O_5N + C_2H_2O_4$. Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_3N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_9O_3N$.

1. 5-Oxy-2.3-dioxo-indolin bzw. **2.5-Dioxy-3-oxo-indolenin** $C_8H_9O_3N$, III.  **IV. 5-Oxy-isatin.** 

5-Methoxy-isatin $C_8H_9O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ NH \end{smallmatrix} \cdot CO$ bzw. desmotrope Form. B. Man behandelt 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd mit Blausäure, verseift das entstandene Cyanhydrin zur entsprechenden Mandelsäure, reduziert diese mit Zinkstaub und Soda-Lösung oder Ammoniak zum Hydroxylaminderivat, versetzt mit einer Mineralsäure und führt das

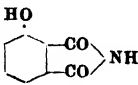
gewonnene Reaktionsprodukt in 5-Methoxy-isatin über durch Schmelzen, Kochen mit Acetanhydrid oder Erwärmen mit Soda-Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 215785; C. 1909 II, 2055; *Frdl.* 10, 523; vgl. dazu K. & Co., D. R. P. 184693, 184694; C. 1907 II, 198, 199; *Frdl.* 8, 427; HELLER, B. 42, 471). Entsteht in sehr geringer Menge bei kurzem Erwärmen von Oxalsäure-bis-[(4-methoxy-phenylimid)-chlorid] mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BAUER, B. 42, 2112). — Braunrote Nadeln. F: 200—202° (K. & Co., D. R. P. 215785). — Überführung in einen Küpenfarbstoff: K. & Co., D. R. P. 215785.

5-Methoxy-isatin-oxim-(2) $C_9H_9O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C:N \cdot OH$. B. Beim Erwärmen von Thiooxalsäure-amid-p-anisidid-oxim (Bd. XIII, S. 472) mit schwach rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (WIELAND, SEMPER, GMELIN, A. 367, 76). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). Wird bei 200° braun und schmilzt bei 232° (Zers.). Löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und Wasser; die Lösungen sind rot. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung 5,5'-Dimethoxy-indigo. Verhalten bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol: W., S., GM. — Natriumsalz. Orangegelbe Blättchen (aus Wasser). Wird bei 180° braun, zersetzt sich bei 240°. — Silbersalz. Wird aus saurer Lösung als orangegelber, aus ammoniakalischer Lösung als violetter Niederschlag erhalten.

5-Methoxy-isatin-phenylhydrazon-(3) $C_{15}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 < \begin{smallmatrix} C:(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \\ NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Formen. B. Aus 5-Methoxy-isatin und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure (BAUER, B. 42, 2112). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 219°. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Essigester, sehr schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln, unlöslich in Petroläther und Wasser.

2. **7-Oxy-2,3-dioxo-indolin** bzw. **2,7-Dioxy-3-oxo-indolenin** $C_8H_5O_3N$, Formel I I.  II.  bzw. II, **7-Oxy-isatin**.

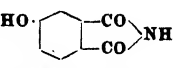
7-Methoxy-isatin $C_9H_7O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > CO$ bzw. desmotrope Form. B. Aus 7,7'-Dimethoxy-indigo durch Oxydation (KALLE & Co., D. R. P. 215785; C. 1909 II, 2055; *Frdl.* 10, 523). Aus 2-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd analog 5-Methoxy-isatin (S. 606) (K. & Co.). Aus Bis-[2-methoxy-phenyl]-carbodiimid über das nicht näher beschriebene 7-Methoxy-isatin-[2-methoxy-anil]-(2) (K. & Co.). Beim Behandeln von Oxalsäure-bis-[2-methoxy-phenylimid]-chlorid] mit konz. Schwefelsäure (K. & Co.). — Blaurote Nadeln. F: 240—242°. — Überführung in Küpenfarbstoffe: K. & Co.

3. **4-Oxy-1,3-dioxo-isoindolin, [3-Oxy-phthalsäure]-imid** $C_8H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel. 

[3-Methoxy-phthalsäure]-imid $C_9H_7O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$. B. Aus [3-Methoxy-phthalsäure]-anhydrid durch Erhitzen im Ammoniak-Strom (BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, Soc. 91, 110). — Fast farblose Nadeln (aus Methanol). F: 221—222°. Sublimiert in Nadeln.

[3-Oxy-phthalsäure]-anil $C_{14}H_9O_3N = HO \cdot C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von [3-Oxy-phthalsäure]-monoanil auf 150° (BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, Soc. 91, 112). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 174—175°.

[3-Methoxy-phthalsäure]-anil $C_{15}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von [3-Methoxy-phthalsäure]-monoanil über den Schmelzpunkt (BENTLEY, ROBINSON, WEIZMANN, Soc. 91, 111). — Tafeln (aus Alkohol). F: 188,5—190°.

4. **5-Oxy-1,3-dioxo-isoindolin, [4-Oxy-phthalsäure]-imid** $C_8H_5O_3N$, s. nebenstehende Formel.  B. Beim Erhitzen von [4-Oxy-phthalsäure]-anhydrid im Ammoniak-Strom (R&E, A. 233, 234; BENTLEY, WEIZMANN, Soc. 91, 101). — Nadeln (aus Alkohol). F: 290° (B., W.), 288—289° (R.). Sublimiert unzerlegt; schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und Benzol; leicht löslich in Kalilauge (R.). — Beim Reduzieren mit Zinn und Salzsäure und Behandeln des Reaktionsprodukts in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit entsteht eine Nitroverbindung (gelbe Nadeln; F: 170°), die beim Erwärmen mit Natronlauge 5-Oxy-phthalid liefert (R.).

[4-Methoxy-phthalsäure]-imid $C_9H_7O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} NH$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Methoxy-phthalsäure]-anhydrid im Ammoniak-Strom (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* 91, 103). — Tafeln (aus Alkohol). *F*: 224—225°. Löslich in Aceton und siedendem Toluol.

[4-Äthoxy-phthalsäure]-methylimid $C_{11}H_{11}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot CH_3$. *B.* Aus 5-Äthoxy-phthalonsäure-methylamid-(1) durch Oxydation mit heißer wäßriger Chromsäure-Lösung (FRITSCH, *A.* 288, 24). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 110—111°. — Liefert beim Kochen mit 33%iger Kalilauge 4-Äthoxy-phthalsäure.

[4-Oxy-phthalsäure]-anil $C_{14}H_9O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schmelzen von saurem 4-oxy-phthalsaurem Anilin (GRAEBE, BUENZOD, *B.* 32, 1993) oder von [4-Oxy-phthalsäure]-monoanilid (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* 91, 101). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). *F*: 251° (Gr., Bu.), 263—264° (Be., W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser (Gr., Bu.). — Geht beim Behandeln mit kalter verdünnter Natronlauge oder beim Kochen mit Soda-Lösung in [4-Oxy-phthalsäure]-monoanilid über (Be., W.).

[4-Methoxy-phthalsäure]-anil $C_{15}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von [4-Methoxy-phthalsäure]-monoanilid auf den Schmelzpunkt (BENTLEY, WEIZMANN, *Soc.* 91, 104). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 179°. — Löslich in heißer verdünnter Natronlauge unter Bildung von [4-Methoxy-phthalsäure]-monoanilid.

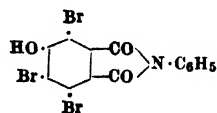
[4-Äthoxy-phthalsäure]-imid-N-essigsäure, [4-Äthoxy-phthalyl]-glycin $C_{12}H_{11}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von [4-Äthoxy-phthalsäure]-anhydrid und Glykokoll auf 140° (KUSEL, *B.* 37, 1973). — Stäbchen (aus Wasser). *F*: 179°. Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther.

Äthylester $C_{14}H_{15}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure (K., *B.* 37, 1974). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 118°. Löslich in Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung auf 100° 1.4-Dioxy-6(oder 7)-methoxy-isochinolin-carbonsäure-(3)-methylester; reagiert analog mit Natriumäthylat.

[4-Äthoxy-phthalsäure]-imid-N-[α -propionsäure], [4-Äthoxy-phthalyl]-alanin $C_{13}H_{13}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. *B.* Aus [4-Äthoxy-phthalsäure]-anhydrid und Alanin bei 145—150° (KUSEL, *B.* 37, 1978). — Plättchen (aus Wasser). *F*: 146°. Löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Petroläther.

Äthylester $C_{15}H_{17}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Behandeln mit alkoh. Salzsäure (K., *B.* 37, 1978). — Stäbchen (aus Alkohol). *F*: 78°. Unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° 1.4-Dioxy-6(oder 7)-äthoxy-3-methyl-isochinolin.

[3.5.6-Tribrom-4-oxy-phthalsäure]-anil $C_{14}H_5O_3NBr_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XVIII, S. 95.



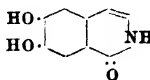
2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_7O_3N$.

1. 2.3-Dioxy-4-oxo-1.4-dihydro-chinolin, 2.3-Dioxy-chinolon-(4) (2.3-Dioxy-kynurin) $C_8H_7O_3N = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \cdot C \cdot OH \\ NH \cdot C \cdot OH \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2.3.4-Trioxo-chinolin, S. 202.

2. 3.4-Dioxy-2-oxo-1.2-dihydro-chinolin, 3.4-Dioxy-chinolon-(2) (3.4-Dioxy-carbostyryl) $C_8H_7O_3N = C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} C(OH) \cdot C \cdot OH \\ NH - CO \end{smallmatrix}$ ist desmotrop mit 2.3.4-Trioxo-chinolin, S. 202.

1-Methyl-3,4-dioxy-chinolon-(2), 1-Methyl-3,4-dioxy-carbostyril $C_{10}H_8O_3N =$
 $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(OH)=C \cdot OH \\ \diagdown N(CH_3) \cdot CO \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-2,4-dioxy-3-oximino-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin mit Zinnchlorür (FRIEDLAENDER, MÜLLER, *B.* 20, 2015). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 200°. Schwer löslich in Chloroform, Benzol und Wasser. — Beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit Ferrichlorid entsteht 1-Methyl-2,3,4-trioxy-1,2,3,4-tetrahydro-chinolin.

3. 6,7-Dioxy-1-oxo-1,2-dihydro-isochinolin, 6,7-Dioxy-isochinolon-(1), 6,7-Dioxy-isocarbostyril $C_9H_8O_3N$, s. nebenstehende Formel.



2-Methyl-6,7-dimethoxy-isochinolon-(1), 2-Methyl-6,7-dimethoxy-isocarbostyril $C_{11}H_{10}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH:CH \\ \diagdown CO \cdot N \cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Man oxydiert ein Salz des 2-Methyl-6,7-dimethoxy-isochinoliniumhydroxyds mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (DECKER, KOCH, *B.* 38, 1740). Neben Nitrohomoveratrol (Bd. VI, S. 881) beim Kochen von Nitropapaverin-jodmethylat (S. 228) mit sehr verdünnter Kalilauge (PSCHORR, *B.* 37, 1933). Beim Leiten von Luft durch eine alkal. Lösung des methylschwefelsauren Salzes des Papaverin-hydroxymethylats (S. 224) (D., PSCH., *B.* 37, 3401). — Krystalle (aus Äther oder Benzol). Riecht beim Erwärmen ähnlich wie Perubalsam. F: 109–110°; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Petroläther; zerfließt in Berührung mit Wasser (D., PSCH.). — Liefert beim Erwärmen mit Benzylmagnesiumchlorid in Anisol, Ansäuern und Versetzen mit Kaliumjodid 2-Methyl-6,7-dimethoxy-1-benzyl-isochinoliniumjodid (S. 191) (D., PSCH.). — $C_{11}H_{10}O_3N + HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus Salzsäure). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 186° bis 187° (korr.) (PSCH.), 185–186° (D., K.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, schwer in konz. Salzsäure (D., PSCH.). — Pikrat $C_{11}H_{10}O_3N + C_6H_5O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 136° bis 137° (D., PSCH.).

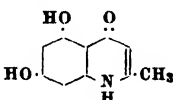
2-Äthyl-6,7-dimethoxy-isochinolon-(1), 2-Äthyl-6,7-dimethoxy-isocarbostyril $C_{13}H_{12}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH:CH \\ \diagdown CO \cdot N \cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine alkal. Lösung des äthylschwefelsauren Salzes des Papaverin-hydroxyäthylats (S. 225) (DECKER, PSCHORR, *B.* 37, 3402). — F: 60–62°. — $C_{13}H_{12}O_3N + HCl + 2H_2O$. F: 142–150° (Zers.).

2-Benzyl-6,7-dioxy-isochinolon-(1), 2-Benzyl-6,7-dioxy-isocarbostyril $C_{16}H_{14}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH:CH \\ \diagdown CO \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Verseifung von 2-Benzyl-6,7-dimethoxy-isochinolon-(1) (DECKER, KLAUSER, *B.* 37, 531). — Schuppen (aus Xylol). F: 225°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol. — Verhalten gegen Phosphor-pentachlorid: D., KL.

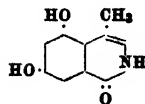
2-Benzyl-6,7-dimethoxy-isochinolon-(1), 2-Benzyl-6,7-dimethoxy-isocarbostyril $C_{18}H_{16}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CH:CH \\ \diagdown CO \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Durchleiten von Luft durch eine Lösung von N-Benzyl-isopapaverin (S. 229) in Natronlauge (DECKER, KLAUSER, *B.* 37, 529; vgl. STRANSKY, *M.* 9, 756; CLAUS, KASSNER, *J. pr.* [2] 56, 326). Bei der Oxydation von N-Benzyl-bromisopapaverin (S. 230) mit Kaliumpermanganat bei 0° (D., GIRARD, *B.* 37, 3814). Bei der Oxydation von N-Benzyl-papaveriniumchlorid mit Kaliumpermanganat-Lösung (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 330, 332; vgl. CL., KA.). Durch 6-stündiges Erhitzen von 6,7-Dimethoxy-isochinolin mit Benzylchlorid auf 100° und Oxydieren des gelben Additionsprodukts mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (D., KOCH, *B.* 38, 1740). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°; leicht löslich in Benzol, schwer in siedendem Wasser; löslich in konz. Säuren (D., KL.). — Pikrat $C_{18}H_{16}O_3N + C_6H_5O_7N_3$. Orangerote Nadeln. F: 133°; zerfällt in Alkohol leicht in die Komponenten (D., KL.).

3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_8O_3N$.

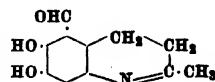
1. 5,7-Dioxy-4-oxo-2-methyl-1,4-dihydro-chinolin, 5,7-Dioxy-2-methyl-chinolon-(4) (5,7-Dioxy-2-methyl-kynurtn) $C_{10}H_8O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4,5,7-Trioxo-2-methyl-chinolin, S. 204.



2. 5,7-Dioxy-1-oxo-4-methyl-1,2-dihydro-isochinolin, 5,7-Dioxy-4-methyl-isochinolinon-(1) (5,7-Dioxy-4-methyl-isocarbostryl) $C_{12}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1,5,7-Trioxo-4-methyl-isochinolin, S. 204.

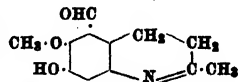


4. 6,7-Dioxy-5¹-oxo-2,5-dimethyl-3,4-dihydro-chinolin, 6,7-Dioxy-5-formyl-3,4-dihydro-chinaldin, 6,7-Dioxy-3,4-dihydro-chinaldin-aldehyd-(5) $C_{11}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel.



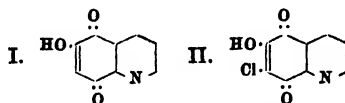
7-Oxy-6-methoxy-3,4-dihydro-chinaldin-aldehyd-(5)

$C_{12}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten durch Reduktion von 4-Nitro-3-acetonyl-mekonin (Bd. XVIII, S. 171) mit Zinn und Salzsäure (BOOK, B. 36, 2214). — $C_{12}H_{11}O_4N$ + HCl. Amorph (aus Alkohol + Äther). F: 226°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{12}H_{11}O_4N$ + 2HCl + PtCl₄. Gelbe Nadelchen. F: 203°.



f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_3N$.

1. 6-Oxy-5,8-dioxo-5,8-dihydro-chinolin, 6-Oxy-chinolinichinon-(5,8) $C_8H_5O_3N$, Formel I.

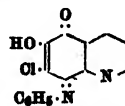


7-Chlor-6-oxy-chinolinichinon-(5,8)

$C_8H_4O_3NCl$, Formel II. B. Aus 5,5,7,8-Tetrachlor-6-oxo-5,6-dihydro-chinolin beim Erwärmen mit überschüssiger verdünnter Soda-Lösung auf 60–70° (ZINCKE, WINZHEIMER, A. 290, 335). Aus 7,8-Dichlor-chinolinichinon-(5,6) beim Behandeln mit Soda-Lösung (Z., WIEDERHOLD, A. 290, 366). Beim Kochen von 7-Chlor-6-oxy-chinolinichinon-(5,8)-anil-(8) oder 7-Chlor-6-oxy-chinolinichinon-(5,8)-p-tolylimid-(8) mit Alkohol und konz. Salzsäure (Z., WIE., A. 290, 370). Aus 7-Chlor-6-anilino-chinolinichinon-(5,8)-anil-(8) beim Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure (Z., A. 294, 226; Z., WIE., A. 290, 335). — Dunkelrotbraune Nadeln. Schmilzt bei etwa 280° unter Zersetzung (Z.). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Soda-Lösung (Z.). — Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig 7-Chlor-5,6,8-trioxy-chinolin (Z., WIE., A. 290, 337). Beim Einleiten von Chlor in die Suspension in Eisessig erhält man 7,7-Dichlor-5,6,8-trioxy-5,6,7,8-tetrahydro-chinolin (Z., WIE., A. 290, 339). Bei Einw. von überschüssiger Chlorkalk-Lösung unter Kühlung entsteht 3-Trichloracetyl-pyridin-carbonsäure-(2) (Z., WIE., A. 290, 352). 7-Chlor-6-oxy-chinolinichinon-(5,8) liefert beim Kochen mit o-Phenylendiamin in Eisessig ein Azin (Syst. No. 3839) (Z., WIE., A. 290, 380). — $NaC_8H_4O_3NCl$. Dunkelgranatrote Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (Z., WIE., A. 290, 336). — Anilinsalz $C_8H_4N + C_8H_4O_3NCl$. Ziegelrote Nadeln. F: 194° (Zers.) (Z., WIE., A. 290, 337). Leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol.

Acetylderivat $C_{11}H_5O_4NCl = NC_6H_4Cl(O \cdot CO \cdot CH_3)(:O)$. B. Aus 7-Chlor-6-oxy-chinolinichinon-(5,8) beim Kochen mit Acetanhydrid (ZINCKE, WINZHEIMER, A. 290, 336). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 176–177° unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit.

7-Chlor-6-oxy-chinolinichinon-(5,8)-anil-(8) $C_{12}H_7O_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 7,8-Dichlor-chinolinichinon-(5,6) beim Behandeln mit Anilin in heißem Eisessig (ZINCKE, WIEDERHOLD, A. 290, 369). Aus 7-Chlor-6-anilino-chinolinichinon-(5,8)-anil-(8) beim Kochen mit verd. Natronlauge und etwas Alkohol (Z., A. 294, 226). — Rote Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 175° sich zu zersetzen (Z., W.). F: 195° (Z.). Leicht löslich in Eisessig und heißem Alkohol (Z.). Unlöslich in Soda-Lösung, löslich in verd. Natronlauge mit braunroter Farbe (Z.). — Liefert beim Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure 7-Chlor-6-oxy-chinolinichinon-(5,8) (Z., W.).



7-Chlor-6-oxy-chinolinichinon-(5,8)-p-tolylimid-(8) $C_{16}H_{11}O_3N_2Cl = NC_6H_4CH(OH)(:O):N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. B. Aus 7,8-Dichlor-chinolinichinon-(5,6) beim Behandeln mit p-Toluidin in heißem Eisessig (ZINCKE, WIEDERHOLD, A. 290, 369). — Dunkelrote Nadeln (aus Benzol + Benzin). F: 178–180°. — Liefert beim Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure 7-Chlor-6-oxy-chinolinichinon-(5,8).

7-Chlor-6-oxy-chinolinchinon-(5.8)-oxim-(5) $C_8H_5O_3N_2Cl = NC_6H_4Cl(OH)(O):N \cdot OH$. *B.* Aus 7-Chlor-6-oxy-chinolinchinon-(5.8) beim Erhitzen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in stark alkal. Lösung (ZINCKE, WINZHEIMER, *A.* 290, 337). — Gelbes, amorphes Pulver. Löslich in Alkalilauge. — Natriumsalz. Gelbe Blättchen.

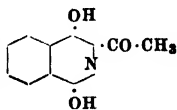
2. 4-Oxy-2.5-dioxo-3-phenyl- Δ^3 -pyrrolin, α' -Oxy- α -phenyl-maleinsäure-imid $C_{10}H_7O_3N = \begin{matrix} HO \cdot C & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ OC \cdot NH & \cdot & CO \end{matrix}$ ist desmotrop mit 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-pyrrolidin, S. 566.

α' -Äthoxy- α -phenyl-maleinsäure-imid $C_{12}H_{11}O_3N = \begin{matrix} C_2H_5 \cdot O \cdot C & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ OC \cdot NH & \cdot & CO \end{matrix}$. *B.* Aus dem Silbersalz des 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-pyrrolidins beim Kochen mit Äthyljodid (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 75). — Grünlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128—130°. Zeigt Triboluminescenz. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Alkohol 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-pyrrolidin. Gibt beim Erwärmen mit Soda-Lösung auf dem Wasserbad α' -Äthoxy- α -phenyl-maleinsäure (Bd. X, S. 519). Beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak erhält man α' -Amino- α -phenyl-maleinsäure-imid (S. 566). Bei Einw. von 2 Mol Piperidin entsteht α' -Piperidino- α -phenyl-maleinsäure-imid (Syst. No. 3427).

α' -Acetoxy- α -phenyl-maleinsäure-imid $C_{12}H_9O_4N = \begin{matrix} CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ OC \cdot NH & \cdot & CO \end{matrix}$. *B.* Aus 2.4.5-Trioxo-3-phenyl-pyrrolidin beim Kochen mit überschüssigem Acetanhydrid (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 78). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 134—135°.

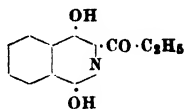
N-Benzoyl-[α' -äthoxy- α -phenyl-maleinsäure-imid] $C_{15}H_{15}O_4N = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot O \cdot C & \text{---} & C \cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ OC \cdot N(CO \cdot C_6H_5) & \cdot & CO \end{matrix}$. *B.* Aus α' -Äthoxy- α -phenyl-maleinsäure-imid beim Kochen mit Benzoylchlorid (VOLHARD, HENKE, *A.* 282, 78). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°.

3. 1.4-Dioxy-3¹-oxo-3-äthyl-isochinolin, 1.4-Dioxy-3-acetyl-isochinolin, 4-Oxy-3-acetyl-isocarbostyryl $C_{11}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus N-Acetyl-phthalimid beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol (GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 2631). — Nadeln (aus Essigsäure). Färbt sich von 230° an dunkel und schmilzt bei 270° zu einer schwarzen Flüssigkeit. Leicht löslich in Eisessig, fast unlöslich in siedendem Alkohol. Löslich in Ammoniak und in Alkalilauge. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 170° Isocarbostyryl.



Phenylhydrazon $C_{15}H_{11}O_3N_2 = NC_6H_4(OH)_2 \cdot C(CH_3)_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-acetyl-isocarbostyryl beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 110° (GABRIEL, COLMAN, *B.* 33, 2633). — Citronengelbe Blättchen. Schmilzt bei 250° unter Aufschäumen zu einer dunklen Flüssigkeit.

4. 1.4-Dioxy-3¹-oxo-3-propyl-isochinolin, 1.4-Dioxy-3-propionyl-isochinolin, 4-Oxy-3-propionyl-isocarbostyryl $C_{12}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Phthalimidomethyl-äthyl-keton beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol (KOLSHORN, *B.* 37, 2485). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 231—232°. Löslich in Eisessig, in Ammoniak und in Alkaliläugen.



Phenylhydrazon $C_{16}H_{13}O_3N_2 = NC_6H_4(OH)_2 \cdot C(C_2H_5)_2 : N \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4-Oxy-3-propionyl-isocarbostyryl beim Erhitzen mit Phenylhydrazin auf 110° (KOLSHORN, *B.* 37, 2486). — Citronengelbes Pulver (aus Alkohol). F: 212—213° (Zers.).

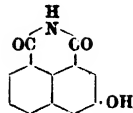
g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_3N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{17}O_3N = HNC_{14}H_{14}O(OH)_2$.

Thebainon $C_{15}H_{17}O_3N = CH_2 \cdot NC_{14}H_{14}O(OH)_2 \cdot O \cdot CH_2$ s. bei Thebain, Syst. No. 4786.

h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-17}O_3N$.

1. 3-Oxy-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8)-imid, [3-Oxy-naphthalsäure]-imid $C_{15}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus [3-Oxy-naphthalsäure]-anhydrid beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (ANSELM, ZUCKMAYER, B. 32, 3290). — Gelbgrüne Nadeln (aus Essigsäure). Hat keinen Schmelzpunkt. Fast unlöslich in heißem Wasser, Alkohol und Benzol. — Kaliumsalz. Ziemlich schwer löslich.



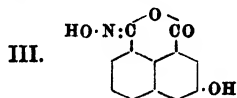
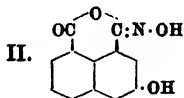
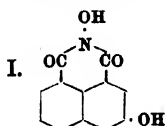
Acetylderivat $C_{17}H_{11}O_4N = NC_{15}H_9O_3 \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus [3-Oxy-naphthalsäure]-imid beim Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (ANSELM, ZUCKMAYER, B. 32, 3291). — Blättchen (aus Eisessig). F: 278°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

[3-Methoxy-naphthalsäure]-methylimid $C_{14}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot CH_3$. B. Aus dem Kaliumsalz des [3-Oxy-naphthalsäure]-imids beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (ANSELM, ZUCKMAYER, B. 32, 3291). — Krystalle.

[3-Oxy-naphthalsäure]-anil $C_{15}H_{11}O_3N = HO \cdot C_{10}H_7 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$. B. Aus [3-Oxy-naphthalsäure]-anhydrid beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 185° (ANSELM, ZUCKMAYER, B. 32, 3291). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in kaltem Eisessig, fast unlöslich in Wasser und Benzol.

[3-Acetoxy-naphthalsäure]-anil $C_{20}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{10}H_7 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_5$. B. Aus [3-Oxy-naphthalsäure]-anil beim Behandeln mit Acetanhydrid und Eisessig (ANSELM, ZUCKMAYER, B. 32, 3292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212°. Leicht löslich in Benzol, heißem Eisessig und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

N-Oxy-[(3-oxy-naphthalsäure)-imid], N.N-[3-Oxy-naphthalyl]-hydroxylamin $C_{15}H_9O_3N$, Formel I, oder Monoxim des [3-Oxy-naphthalsäure]-anhydrids $C_{15}H_9O_3N$, Formel II oder III, „Oxynaphthaloxim“. B. Aus [3-Oxy-naphthalsäure]-anhydrid beim Kochen mit Hydroxylamin-hydrochlorid und Natriumacetat in Alkohol (ANSELM, ZUCK-

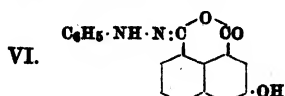
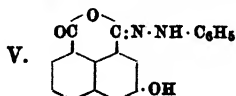
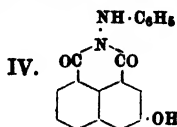


MAYER, B. 32, 3292). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). Zeigt keinen Schmelzpunkt. Fast unlöslich in siedendem Wasser und Benzol, schwer löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol. Löst sich in Soda-Lösung und Natronlauge mit roter Farbe. — $KC_{15}H_9O_3N$. Zinnoberrote Krystalle. Hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser.

Dimethylderivat $C_{17}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_{15}H_9O_3N \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus dem Kaliumsalz des Oxynaphthaloxims beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (ANSELM, ZUCKMAYER, B. 32, 3294). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Benzol und Eisessig.

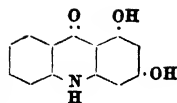
Diacetylderivat $C_{19}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_{15}H_9O_3N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Aus Oxynaphthaloxim beim Kochen mit Acetanhydrid und Eisessig (ANSELM, ZUCKMAYER, B. 32, 3293). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol.

N-Anilino-[(3-oxy-naphthalsäure)-imid], N-Phenyl-N'-N'-[3-oxy-naphthalyl]-hydrazin, β, β' -[3-Oxy-naphthalyl]-phenylhydrazin $C_{21}H_{13}O_3N_2$, Formel IV, oder Monophenylhydrazon des [3-Oxy-naphthalsäure]-anhydrids $C_{15}H_9O_3N_2$, Formel V oder VI,



„Oxynaphthalphenylhydrazon“. B. Aus [3-Oxy-naphthalsäure]-anhydrid durch Kochen mit Phenylhydrazin in Eisessig (ANSELM, ZUCKMAYER, B. 32, 3294). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 265°. Fast unlöslich in Benzol und Wasser, löslich in heißem Eisessig.

2. 1,3-Dioxy-9-oxo-9,10-dihydro-acridin, 1,3-Dioxy-acridon (1,3-Dioxy-acridol) $C_{13}H_9O_3N$, s. nebenstehende Formel.



B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phloroglucin mit Anthranilsäure auf 170—190° (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 38, 3009). Aus 1,3-Dioxy-acridon-anil beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (B., N.). — Gelbe Nadeln (aus Aceton + Alkohol). F: 370°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol, Methanol, Essigester und Eisessig, schwer in siedendem Wasser. Leicht löslich in Ammoniak und in Alkaliläugen. — Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Acridin. Beim Kochen mit 6%iger Salpetersäure entsteht α -Nitrodioxyacridon (s. u.), bei Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,55) in der Kälte bildet sich daneben β -Nitrodioxyacridon (S. 614). Erhitzt man das Natriumsalz mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 150°, so erhält man zwei Monomethylderivate, die bei 203° bzw. 252° schmelzen; dieselben Produkte entstehen bei der Reaktion mit höchstens 3 Mol Dimethylsulfat; beim Kochen mit 8 Mol Dimethylsulfat bilden sich das bei 252° schmelzende Monomethylderivat und ein Dimethylderivat. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat liefert 1,3-Dioxy-acridon ein Monoacetylderivat; Benzoylierung in alkal. Lösung führt zu einem Monobenzoylderivat. Beim Erhitzen mit Anilin im Rohr auf 200° erhält man ein bei 138—140° schmelzendes Produkt. — $NaC_{13}H_8O_3N + 5H_2O$. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung wird durch Kohlendioxyd zersetzt. Färbt Seide gelb.

Monomethylderivat vom Schmelzpunkt 203° $C_{14}H_{11}O_3N = NC_{13}H_8O_3 \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Monomethylderivat vom Schmelzpunkt 252° (s. u.) aus der Natriumverbindung des 1,3-Dioxy-acridons beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 150° oder beim Behandeln mit höchstens 3 Mol Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 38, 3013). — Dunkelbraune Krystalle. F: 203°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, sehr schwer in Benzol und Wasser. Ziemlich leicht löslich in Ammoniak und Alkaliläugen.

Monomethylderivat vom Schmelzpunkt 252° $C_{14}H_{11}O_3N = NC_{13}H_8O_3 \cdot CH_3$. *B.* Neben dem Monomethylderivat vom Schmelzpunkt 203° (s. o.) aus der Natriumverbindung des 1,3-Dioxy-acridons beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 150° oder beim Behandeln mit höchstens 3 Mol Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 38, 3013). Neben der Dimethylverbindung (s. u.) aus 1,3-Dioxy-acridon beim Kochen mit 8 Mol Dimethylsulfat in alkal. Lösung (B., v. N.). — Gelbe Blättchen. Schmilzt bei 252° unter Bräunung. Ziemlich leicht löslich in Methanol, Alkohol und Aceton, löslich in siedendem Benzol, sehr schwer löslich in Wasser. Löslich in Ammoniak und Alkaliläugen.

Dimethylderivat $C_{15}H_{13}O_3N = NC_{13}H_8O_3(CH_3)_2$. *B.* Aus 1,3-Dioxy-acridon beim Kochen mit 8 Mol Dimethylsulfat in Natronlauge, neben dem bei 252° schmelzenden Monomethylderivat (s. o.) (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 38, 3014). — Fahlgrüne Warzen (aus Alkohol). F: 286—287° (Zers.). Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwerer löslich in Chloroform, Benzol und Benzin, unlöslich in Wasser. Löslich in Alkaliläugen und in Ammoniak, unlöslich in verd. Säuren.

Monoacetylderivat $C_{16}H_{11}O_4N = NC_{13}H_8O_3 \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 1,3-Dioxy-acridon beim Kochen mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 38, 3011). — Gelbliche Krystalle (aus Essigester). Erweicht bei 195°; F: 200°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aceton und Essigester. Löslich in Alkaliläugen, ziemlich schwer löslich in Ammoniak, unlöslich in verd. Säuren. — Sehr beständig gegen verseifende Mittel.

Monobenzoylderivat $C_{20}H_{13}O_4N = NC_{13}H_8O_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1,3-Dioxy-acridon beim Behandeln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 38, 3012). — Grünlichgelbe Blättchen. F: 295—297°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkaliläugen und verd. Säuren.

1,3-Dioxy-acridon-anil $C_{15}H_9O_3N_2 = C_6H_4 \cdot \left(\begin{array}{c} C(N \cdot C_6H_5) \\ NH \end{array} \right) \cdot C_6H_4(OH)_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Phloroglucin mit Anthranilsäure auf 170—190° (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 38, 3009, 3015). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 269—270°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Eisessig, sehr leicht in Aceton, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkaliläugen und Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° 1,3-Dioxy-acridon.

α -Nitro-1,3-dioxy-acridon vom Schmelzpunkt 257°, α -Nitrodioxyacridon $C_{13}H_8O_5N_2 = NC_{13}H_8O_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus 1,3-Dioxy-acridon beim Kochen mit 6%iger Salpetersäure oder — neben β -Nitrodioxyacridon (S. 614) — bei Einw. von rauchender Salpetersäure (D: 1,55) bei 0—3° (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 38, 3014). — Gelbe Krystalle. F: 257° (Zers.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Benzol und

Äther, schwer löslich in siedendem Wasser. Löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Mineralsäuren. — $AgC_{13}H_9O_3N_3$. Krystalle.

α -Nitro-1,3-dioxy-acridon vom Schmelzpunkt 268°, β -Nitrodioxyacridon $C_{13}H_9O_3N_2 = NC_{13}H_8O_3 \cdot NO_2$. B. Neben α -Nitrodioxyacridon (S. 613) beim Behandeln von 1,3-Dioxy-acridon mit rauchender Salpetersäure (D: 1,55) bei 0–3° (BACZYŃSKI, NIEMENROWSKI, B. 38, 3015). — Dunkelbraune Krystalle (aus Aceton). Wird bei 180° grün und schmilzt bei 268° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in verd. Säuren, löslich in Alkalilaugen und Ammoniak.


3. 1-Oxy-3-oxo-1-[4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3-Oxy-3-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_4 \cdot \overbrace{C(C_6H_4 \cdot OH)(OH)}^{CO} \cdot NH$.

3-Oxy-3,3-bis-[4-methoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{22}H_{19}O_5N = C_6H_4 \cdot \overbrace{C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)(OH)}^{CO} \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Vgl. 2-Anisoyl-benzoesäure-p-anisidid, Bd. XIII, S. 498.

3-Acetoxy-3,3-bis-[4-acetoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{26}H_{21}O_7N = C_6H_4 \cdot \overbrace{C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3)}^{CO} \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. ORNDORFF, YANG, *Am. Soc.* 45 [1923], 1927. — B. Beim Kochen von 2-Oxy-3,3-bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin mit Acetanhydrid und Natriumacetat (R. MEYER, KISSIN, B. 42, 2832). — Nadeln (aus Eisessig). F: 229–230° (M., K.), 235° (O., Y.).

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_3N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_9O_3N$.

1. [3-Oxy-benzol]-[indol-(2)]-indigo¹⁾ $C_{14}H_9O_3N$, a. nebenstehende Formel. B. Aus Isatinchlorid und Brenz. $HC \cdot \overbrace{C(OH) \cdot CO}^{CH=CH} \cdot C=C \cdot \overbrace{CO}^{NH}$ . catechin in Benzol (FRIEDLAENDER, SCHULOW, M. 29, 392). — Violettblaue Nadeln (aus Xylol), violett-schwarze Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). F: ca. 245° (Zers.). Löslich in siedendem Eisessig und Alkohol mit violett-blauer Farbe, schwer löslich mit carminroter Farbe in siedendem Xylol, fast unlöslich in Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in Soda-Lösung mit blauer Farbe; bei Zusatz von Natronlauge wird die sodaalkalische Lösung grünlichgelb. — Färbt mit Eisen- oder Chromoxyd gebeizte Baumwolle grünblau.

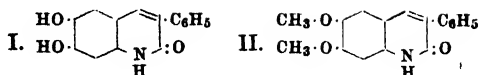
2. [4-Oxy-benzol]-[indol-(2)]-indigo¹⁾ $C_{14}H_9O_3N$, a. nebenstehende Formel. B. Beim Versetzen einer lauwarmen Lösung von Resorcin in Benzol mit Isatinchlorid (FRIEDLAENDER, SCHULOW, M. 29, 387). — Bronze-glänzende, dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen. Leicht löslich in heißem Nitrobenzol, ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig, Essigester und Äther mit violetter Farbe, mit rotvioletter Farbe in Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe; beim Erwärmen wird die Lösung rotetichiger. Die Lösungen in Soda-Lösung sowie in wenig verdünnter Natronlauge sind blauviolett; mehr Natronlauge bewirkt Farbumschlag nach Hellgrünlichgelb. — Wird beim Erwärmen mit 10%iger Natronlauge zersetzt.

[4-Methoxy-benzol]-[indol-(3)]-indigo $C_{16}H_{11}O_3N = CH_2 \cdot O \cdot C \cdot \overbrace{CH \cdot CO}^{CH:CH} \cdot C=C \cdot \overbrace{CO}^{NH} \cdot C_6H_4$. B. Aus Isatinchlorid und Resorcinmonomethyl-äther in Benzol (FRIEDLAENDER, SCHULOW, M. 29, 388). — Braunviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 162° (F., SCH.). Verwandelt sich bei höherer Temperatur fast unzersetzt in einen orangefarbenen Dampf (F., SCH.). In der Hitze ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Benzolkohlenwasserstoffen mit rotvioletter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und schlägt beim Erwärmen nach Rot um (F., SCH.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 2-Oxy-4-methoxy-benzaldehyd (F., SCH.; KALLÉ & Co., D.R.P. 209910; C. 1909 I, 1916; *Frdl.* 9, 159).

¹⁾ Zur Nomenklatur der Indigoide und Indolignone vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 41, 773; 42, 1058.

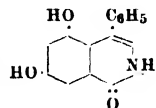
2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{11}O_3N$.

1. **6,7-Dioxy-2-oxo-3-phenyl-1,2-dihydro-chinolin, 6,7-Dioxy-3-phenyl-chinolon-(2) (6,7-Dioxy-3-phenyl-carbostyryl)** $C_{15}H_{11}O_3N$, Formel I.

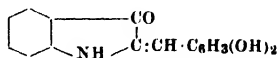


6,7-Dimethoxy-2-oxo-3-phenyl-1,2-dihydro-chinolin $C_{17}H_{15}O_3N$, Formel II, ist desmotrop mit 2-Oxy-6,7-dimethoxy-3-phenyl-chinolin, S. 206.

2. **5,7-Dioxy-1-oxo-4-phenyl-1,2-dihydro-isochinolin, 5,7-Dioxy-4-phenyl-isochinolon-(1) (5,7-Dioxy-4-phenyl-isocarbostyryl)** $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1,5,7-Trioxy-4-phenyl-isochinolin, S. 206.

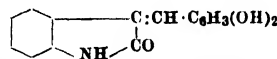


3. **3-Oxo-2-[3,4-dioxy-benzal]-indolin, 2-[3,4-Dioxy-benzal]-indoxyl, Protocatechualdehydindogenid**¹⁾ $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von Indoxyl oder Indoxylsäure mit Protocatechualdehyd (NOELTING, C. 1903 I, 34). Bei Zusatz von etwas Salzsäure zu einer Lösung von Pflanzenindican (Syst. No. 4753 E) und Protocatechualdehyd in siedendem Alkohol (PERKIN, THOMAS, Soc. 95, 798). — Orange-rote Nadeln (aus Alkohol). F: 264—265° (P., TH.). Ziemlich leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (N.). Schwer löslich in Äther unter Bildung einer grünen, fluoreszierenden Lösung (P., TH.). Löst sich in Schwefelsäure mit orangeroter, in Ammoniak und verd. Alkalilaugen mit roter, in konz. Natronlauge mit bläulichvioletter Farbe (P., TH.). — Färbt Wolle auf Chrombeize braun, Aluminiumbeize rot, Zinnbeize orange, Eisenbeize schwarzbraun (P., TH.).

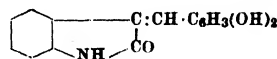


Diacetylderivat $C_{19}H_{15}O_5N = NC_{16}H_9O_5(CO \cdot CH_3)_2$. B. Aus Protocatechualdehyd-indogenid und Essigsäureanhydrid in Gegenwart von etwas Pyridin (PERKIN, THOMAS, Soc. 95, 798). — Orange-gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Löslich in Äther mit grüner Fluorescenz.

4. **2-Oxo-3-[2,4-dioxy-benzal]-indolin, 3-[2,4-Dioxy-benzal]-oxindol, 2,4-Dioxy-benzaldehyd-isindogenid**²⁾ $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Oxindol und Resorcyaldehyd in siedendem Alkohol bei Gegenwart von wenig Piperidin (WAHL, BAGARD, C. r. 149, 134; Bl. [4] 5, 1035, 1038). — Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Natronlauge mit orangegelber Farbe.

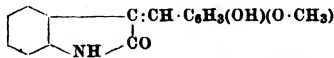


5. **2-Oxo-3-[3,4-dioxy-benzal]-indolin, 3-[3,4-Dioxy-benzal]-oxindol, 3,4-Dioxy-benzaldehyd-isindogenid**²⁾ $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Oxindol und Protocatechualdehyd in siedender alkoholischer Lösung bei Gegenwart von wenig Piperidin (WAHL, BAGARD, C. r. 149, 134; Bl. [4] 5, 1035, 1039). — Gelbe Krystalle (aus Äther + Petroläther). F: ca. 246°. Löslich in Natronlauge mit orangeroter Farbe. — Färbt auf Metallbeizen in gelben bis braunen Tönen.



8. **Vanillal-oxindol, Vanillinisindogenid**

$C_{16}H_{13}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Vanillin und Oxindol in siedender alkoholischer Lösung bei Gegenwart einer Spur Piperidin (WAHL, BAGARD, Bl. [4] 5, 1035, 1038). — Gelbe Nadeln. F: 224°. Löslich in Natronlauge mit gelber Farbe.



3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{13}O_3N$.

1. **4,5-Dioxo-3-phenyl-2-[2-oxo-phenyl]-pyrrolidin** $C_{16}H_{13}O_3N =$
 $OC-CH \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$

¹⁾ Zur Bezeichnung „Indogenid“ vgl. BAEYER, B. 16, 2204.

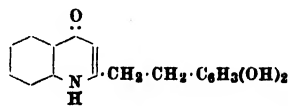
²⁾ Zur Bezeichnung „Isindogenid“ vgl. CZAPLICKI, v. KOSTANECKI, LAMPE, B. 42, 835.

4.5-Dioxo-1.3-diphenyl-2-[2-oxy-phenyl]-pyrrolidin $C_{22}H_{17}O_3N$ =
 $OC \text{---} CH \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot OH$. B. Beim Erwärmen von Phenylbrenztraubensäure mit Salicyl-
 aldehyd und Anilin in Alkohol (BORSCHKE, B. 42, 4079). — Nadeln. F: 252°.

2. 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-oxy-phenyl]-pyrrolidin $C_{18}H_{13}O_3N$ =
 $OC \text{---} CH \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot OH$

4.5-Dioxo-1.3-diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrrolidin $C_{22}H_{19}O_3N$ =
 $OC \text{---} CH \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CH \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$. B. Aus Phenylbrenztraubensäure, Anilin und Anisaldehyd
 beim Erhitzen in Alkohol (BORSCHKE, B. 42, 4079). — Krystalle. F: 195°. — Liefert bei der
 trocknen Destillation neben anderen Produkten 4-Methoxy-stilben.

**4. 4-Oxo-2-[3.4-dioxy- β -phenäthyl]-1.4-di-
 hydro-chinolin, 2-[3.4-Dioxy- β -phenäthyl]-chi-
 nolon-(4), ω -[3.4-Dioxy-benzyl]-chinaldon,
 2-[3.4-Dioxy- β -phenäthyl]-kynurin $C_{17}H_{15}O_3N$, s.
 nebenstehende Formel.**



**1-Methyl-2-[3.4-dimethoxy- β -phenäthyl]-chinolon-(4), N-Methyl- ω -veratryl-
 chinaldon, 1-Methyl-2-[3.4-dimethoxy- β -phenäthyl]-kynurin, Isogalipin („Methyl-
 galipidin“) $C_{20}H_{21}O_3N$ = $C_6H_5 \begin{matrix} CO \\ | \\ N(CH_3) \cdot \dot{C} \end{matrix} \begin{matrix} CH \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5(O \cdot CH_3)_2$. Zur Konstitution
 vgl. TROEGER, BOENICKE, Ar. 258 [1920], 276; SPÄTH, BRUNNER, B. 57 [1924], 1245. —
 B. Durch Einw. von Kalilauge auf Galipinjodmethylat (S. 208) (BECKURTS, FRIEDRICH, Ar.
 243, 489). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166° (B., F.). — $C_{20}H_{21}O_3N + HCl$. Hellgelbe Krystalle.
 Sehr schwer löslich in Wasser (B., F.). — $2C_{20}H_{21}O_3N + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln.
 F: 200° (Zers.) (B., F.).**

k) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_3N$.

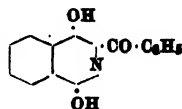
Oxy-oxo-Verbindungen $C_{16}H_{11}O_3N$.

1. 4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-oxy-phenyl]- Δ^1 -pyrrolin $C_{16}H_{11}O_3N$ =
 $OC \text{---} C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \cdot OH$

4.5-Dioxo-3-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]- Δ^1 -pyrrolin $C_{17}H_{13}O_3N$ =
 $OC \text{---} C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Phenylpropionsäureäthylester mit der
 Natriumverbindung des Anisamids in Benzol (RUHEMANN, Soc. 95, 1607). — Dunkelbraune
 bis schwarze Prismen (aus Alkohol). F: 254—255° (Zers.). Schwer löslich in Äther und kaltem
 Alkohol.

5-Oxo-4-phenylhydrazono-3-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]- Δ^1 -pyrrolin
 $C_{22}H_{19}O_4N_2$ = $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \text{---} C \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH \cdot C \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$. B. Beim Erwärmen von 4.5-Dioxo-
 3-phenyl-2-[4-methoxy-phenyl]- Δ^1 -pyrrolin mit 1 Mol Phenylhydrazin in Alkohol auf dem
 Wasserbad (RUHEMANN, Soc. 95, 1608). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 230° (Zers.).

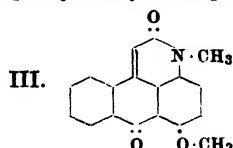
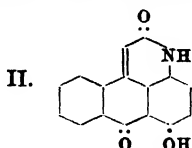
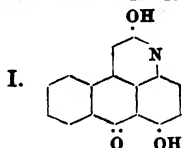
**2. 1.4-Dioxy-3-benzoyl-isochinolin, 4-Oxy-3-benzoyl-
 isocarbostyryl** $C_{18}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope
 Formen. B. Aus N-Phenacyl-phthalimid beim Kochen mit Natrium-
 methylat in Methanol (GABRIEL, COLMAN, B. 33, 2633). — Gelbe Nadeln
 (aus Alkohol). F: 196—198°. — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoff-
 säure und rotem Phosphor auf 170° Isocarbostyryl und Benzoesäure.



1) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-23}O_3N$.

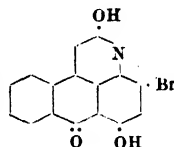
1. 6-Oxy-4,5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 4-Oxy-anthrapyridon $C_{16}H_{13}O_3N$, Formel I bezw. II.

1-Methyl-6-methoxy-4,5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 1'-Methyl-4-methoxy-anthrapyridon $C_{18}H_{15}O_3N$, Formel III. B. Aus 4-Nitro-1-[acetylmethylamino]-anthra-

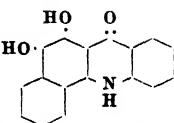


chinon beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol (BAYER & Co., D. R. P. 192201; C. 1908 I, 571; *Frdl.* 9, 733). — Gelbe Nadeln. Löst sich in Pyridin mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz (B. & Co., D. R. P. 192201). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin entsteht 1'-Methyl-4-p-toluidino-anthrapyridon (Syst. No. 3427) (B. & Co., D. R. P. 201904; C. 1908 II, 1308; *Frdl.* 9, 737).

8-Brom-6-oxy-4,5(CO)-benzoylen-carbostyryl, 2-Brom-4-oxy-anthrapyridon $C_{16}H_{12}O_3NBr$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. B. Aus (nicht näher beschriebenen) 3-Brom-4-acetamino-1-oxy-anthrachinon beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 203752; C. 1908 II, 1658; *Frdl.* 9, 735). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Pyridin mit orangegelber Farbe.



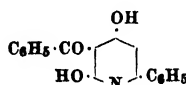
2. 1,2-Dioxy-9-oxo-9,10-dihydro-3,4-benzo-acridin, 1,2-Dioxy-3,4-benzo-acridon (1,2-Dioxy-3,4-benzo-acridol) $C_{17}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 3,4-Benzo-acridonchinon-(1,2) (S. 570) beim Behandeln mit Schwefeldioxyd in heißem Eisessig (LAGODZINSKI, HARDINE, B. 27, 3074). — Hellbraune Nadeln. Schmilzt oberhalb 350°. — Löst sich in Natronlauge mit brauner Farbe; geht in alkal. Lösung an der Luft in 3,4-Benzo-acridonchinon-(1,2) über.



Diacetylderivat $C_{21}H_{15}O_5N = NC_{17}H_9O(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. B. Aus 1,2-Dioxy-3,4-benzo-acridon beim Erwärmen mit überschüssigem Acetanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat (LAGODZINSKI, HARDINE, B. 27, 3075). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°.

3. 4,6-Dioxy-2-phenyl-5-benzoyl-pyridin $C_{18}H_{13}O_3N$,

s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. PETRENKO-KRITSCHENKO, SCHÖTTLE, B. 49, 2021; *Jk.* 43 [1911], 1194; B. 44 [1911], 2827; SCH., PE.-KR., B. 45



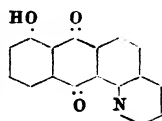
[1912], 3229; SCH., *Jk.* 47 I [1915], 646. — B. Aus Dehydrobenzoylessigsäure (Bd. XVII, S. 575) beim Erhitzen mit überschüssigem, konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 160° (FEIST, B. 23, 3736). — Kristalle. F: 267°. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol; fast unlöslich in verd. Säuren, Alkalilauge und Alkalicarbonat-Lösungen.

m) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_3N$.

1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_9O_3N$.

1. 8'-Oxy-1',4'-di-oxo-1',4'-dihydro-[naphtho-2',3':7,8-chinolin]¹⁾, 5'-Oxy-[anthrachinono-1',2':2,3-pyridin]¹⁾ $C_{17}H_9O_3N$,

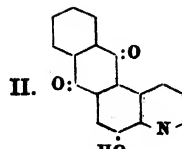
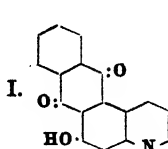
s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Amino-1-oxy-anthrachinon durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure in Gegenwart eines Oxydationsmittels (Höchstler Farbw., D. R. P. 149781; C. 1904 I, 1045; *Frdl.* 7, 226). — Graugelbes Pulver. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe.



Leicht löslich in verd. Mineralsäuren mit braungelber Farbe. Die orangefarbene Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen mit Borsäure bläulich rot und zeigt dann braunrote Fluoreszenz. — Natriumverbindung. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit roter Farbe.

¹⁾ Zur Stellungenbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

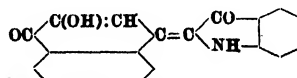
2. 7(oder 8)-Oxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-naphtho-2'.3':5.6-chinolin¹⁾, 4'(oder 3')-Oxy-[anthrachinono-2'.1':2,3-pyridin¹⁾, 7(oder 8) - Oxy - 5.6-phthalyl - chinolin¹⁾, 4(oder 3) - Oxy - anthrachinolinchinon²⁾ $C_{17}H_{11}O_3N$, Formel I oder II. B. Aus 4'(oder 3')-Amino-3'(oder 4')-oxy-[anthrachinono-2'.1':2,3-pyridin] durch Diazotieren mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und nachfolgendes Verkochen mit Alkohol (GRAEBE, PHILIPS, A. 276, 24). — Ziegelrote Prismen. F: 208°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol mit gelbbrauner Farbe, leichter in Alkohol und Eisessig. Löslich in Ammoniak mit kirschroter, in Alkalilauge mit violetter Farbe.



Benzosäat $C_{24}H_{15}O_4N = NC_{17}H_8(O)_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Aus der vorangehenden Verbindung durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 150° (GRAEBE, PHILIPS, A. 276, 26). — Braune Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: ca. 175°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol mit hellbrauner Farbe.

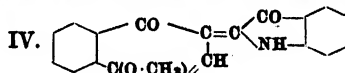
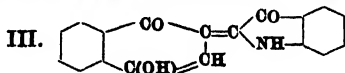
2. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{11}O_3N$.

1. [3-Oxy-naphthalin-(1)]-[indol-(2)]-indolignon³⁾ $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Isatinchlorid und 1,2-Dioxy-naphthalin in Benzol (FRIEDLAENDER, B. 42, 1060; BEZDZIK, F., M. 30, 274). — Dunkelgrüne Nadeln (aus Solventnaphtha), bronzeglänzende Nadeln (aus Eisessig). Schwer löslich in Äther, Ligroin und Benzol, etwas leichter in heißem Alkohol und Eisessig mit violetter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer, in verd. Soda-Lösung und in Ammoniak mit dunkelgrüner, in verd. Natronlauge mit olivgelber Farbe. Färbt gebeizte Baumwolle grünblau.



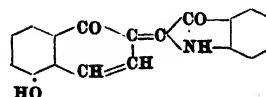
2. [4-Oxy-naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo³⁾ $C_{15}H_{11}O_3N$, Formel III.

[4-Methoxy-naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo $C_{16}H_{13}O_3N$, Formel IV. B. Durch Erwärmen von Isatin- α -anil mit 1-Oxy-4-methoxy-naphthalin in Essigsäureanhydrid (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, M. 29, 383). — Blauschwarze Nadeln (aus Solventnaphtha). Sehr schwer



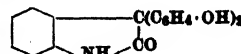
löslich in Ligroin, Alkohol und Äther, etwas leichter in heißem Eisessig, Chloroform und Benzolkohlenwasserstoffen; die Lösungen sind grünstichigblau (B., F., M. 29, 384). — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 1-Oxy-4-methoxy-naphthaldehyd-(2) und Anthranilsäure (F., B. 41, 1038; B., F., M. 29, 384; 30, 284; KALLE & Co., D. R. P. 209910; C. 1909 I, 1916; Frdl. 9, 159). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe (B., F., M. 29, 384).

3. [5-Oxy-naphthalin-(2)]-[indol-(2)]-indigo³⁾ $C_{15}H_{11}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erwärmen von 1,5-Dioxy-naphthalin mit Isatin- α -anil in Essigsäureanhydrid (BEZDZIK, FRIEDLAENDER, M. 30, 275). — Kupferrotglänzende Nadeln (aus Solventnaphtha). Ziemlich schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 1,5-Dioxy-naphthaldehyd-(2) und Anthranilsäure. — Löslich in Natronlauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.



3. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{20}H_{15}O_3N$.

1. 2-Oxo-3,3-bis-[4-oxy-phenyl]-indolin, 3,3-Bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol, Diphenolisatin, Phenolisatin $C_{20}H_{15}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Isatin und Phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (BAYER, LAZARUS, B. 16, 2641). — Nadeln. F: 260° bis 261° (LIEBERMANN, DANAILA, B. 40, 3592). Gibt mit Äther und Chloroform additionelle Verbindungen (L., D.). Schwer löslich in Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser (B., L.). Leicht löslich in Alkalien (B., L.). — Liefert bei der Einw. von Kaliumferrioyanid



¹⁾ Zur Stellungangabezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

²⁾ Zur Nomenklatur der Indigoide und Indolignone vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, B. 41, 773; 42, 1058.

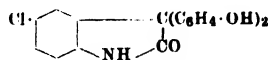
in alkal. Lösung unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Sonnenlicht Isatinrot (Bd. XIV, S. 279) (L., D.).

3.3-Bis-[4-methoxy-phenyl]-oxindol, Dianisolisatin, Anisolisatin $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$. B. Aus Isatin und Anisol in konz. Schwefelsäure (BAEYER, LAZARUS, B. 18, 2642). — Nadeln (aus Äther). F: 65° ¹⁾. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

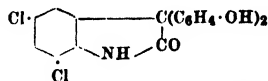
1-Acetyl-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol, N-Acetyl-diphenolisatin $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \\ \diagdown N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} CO$. B. Aus Phenolisatin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (BAEYER, LAZARUS, B. 18, 2642; vgl. dagegen LIEBERMANN, DANAILA, B. 40, 3592). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 185° (B., L.).

1-Acetyl-3.3-bis-[4-acetoxy-phenyl]-oxindol, O.O.N-Triacetyl-diphenolisatin $C_{26}H_{21}O_6N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \\ \diagdown N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} CO$. B. Aus Phenolisatin bei der Einw. von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, DANAILA, B. 40, 3593). — Krystalle (aus Alkohol). F: $201-202^{\circ}$. Leicht löslich in Benzol.

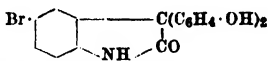
5-Chlor-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol, Diphenolchlorisatin $C_{20}H_{14}O_4NCl$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Chlor-isatin und Phenol in konz. Schwefelsäure (LIEBERMANN, DANAILA, B. 40, 3592, 3593). — F: $237-238^{\circ}$. — Liefert bei der Einw. von Kaliumferrieyanid in alkal. Lösung unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Sonnenlicht Chloraminoaurin (Bd. XIV, S. 279).



5,7-Dichlor-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol, Diphenoldichlorisatin $C_{20}H_{12}O_4NCl_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5,7-Dichlor-isatin und Phenol in konz. Schwefelsäure (LIEBERMANN, DANAILA, B. 40, 3592, 3593). — F: $276-277^{\circ}$. — Liefert bei der Einw. von Kaliumferrieyanid in alkal. Lösung unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Sonnenlicht Dichloraminoaurin (Bd. XIV, S. 279).

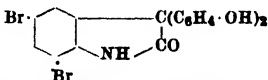


5-Brom-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol, Diphenolbromisatin $C_{20}H_{13}O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Brom-isatin und Phenol in konz. Schwefelsäure (LIEBERMANN, DANAILA, B. 40, 3592, 3593). — Nadeln. F: $235-236^{\circ}$. — Liefert bei der Einw. von Kaliumferrieyanid in alkal. Lösung unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Sonnenlicht Bromaminoaurin (Bd. XIV, S. 279).



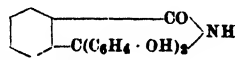
O.O.N-Triacetylderivat $C_{26}H_{20}O_6NBr = C_6H_4Br \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \\ \diagdown N(CO \cdot CH_3) \end{smallmatrix} CO$. F: 217° (LIEBERMANN, DANAILA, B. 40, 3594).

5,7-Dibrom-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol, Diphenoldibromisatin $C_{20}H_{11}O_4NBr_2$, s. nebenstehende Formel. B. Aus 5,7-Dibrom-isatin und Phenol in konz. Schwefelsäure (LIEBERMANN, DANAILA, B. 40, 3592, 3593). — Liefert bei der Einw. von Kaliumferrieyanid in alkal. Lösung unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Sonnenlicht Dibromaminoaurin (Bd. XIV, S. 279).



O.O-Diacetylderivat (?) $C_{24}H_{17}O_5NBr_2 = C_6H_4Br_2 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO (?)$. F: $237-238^{\circ}$ (LIEBERMANN, DANAILA, B. 40, 3594).

2. 3-Oxo-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „Phenolphthaleinimid“ (Imidophenolphthalein) $C_{20}H_{14}O_4N$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. H. MEYER, M. 20, 361; ERBERA, GASPARINI, G. 24 I, 73; ODDO, VASSALLO, G. 42 II [1912], 209, 226; OD., G. 43 II [1913], 176; OD., CURTI, G. 54 [1924], 580. — B. Bei der Einw. von Ammoniak auf Phenolphthalein sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch unter Druck bei 170° in wäßriger oder alkoholischer Lösung (H. M., M.



¹⁾ Schmilzt nach HOFFMANN-LA ROCHE & Co. (D.R.P. 464 527; C. 1928 II, 1490; Fndl. 16, 2519) bei $117-118^{\circ}$, nach INAGAKI (C. 1933 II, 2133) bei 157° .

20, 358; E., G., *G.* 24 I, 75). Durch Erhitzen von Phthalimid mit Phenol bei Gegenwart von Zinntetrachlorid auf 115—120° (E., G., *G.* 24 I, 71). — Nadeln mit $1C_6H_6$ (aus Alkohol und Benzol). F: 262° (Zers.) (E., G.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Benzol und Petroläther (E., G.). Unlöslich in verd. Mineralsäuren, leicht löslich in Ammoniak und Alkalilauge (E., G.). — Liefert in siedendem Alkohol bei der Einw. von Brom in Eisessig 3'.5'3''.5''-Tetrabrom-phenolphthalein-imid (E., G.).

3.3-Bis-[4-acetoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{24}H_{18}O_5N =$

$C_6H_4 \cdot \overset{\text{CO}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}(C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2} \cdot NH$. B. Durch Kochen von 3.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin mit Acetanhydrid (ERRERA, GASPARINI, *G.* 24 I, 76). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (?) (LA VALLE). F: 254—256°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

3-Imino-1.1-bis-[4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin-imid (Diimidophenolphthalein) $C_{20}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4 \cdot \overset{C(:NH)}{\underset{C(C_6H_4 \cdot OH)_2}{\text{C}}} \cdot NH$. B. Durch Erhitzen von Phenolphthalein mit wäBr. Ammoniak auf 160—170°¹⁾ (BAEYER, BURKHARDT, *B.* 11, 1298; BAEY., A. 202, 112). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). Färbt sich von 260° an rot; F: 265—266°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Eisessig, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Wasser. Löslich in verd. Alkalilauge, fast unlöslich in verd. Mineralsäuren. — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure oder mäßig konz. Schwefelsäure auf 100° Phenolphthalein und Ammoniak.

2-Phenyl-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „Phenolphthaleinanilid“

$C_{28}H_{19}O_3N = C_6H_4 \cdot \overset{\text{CO}}{\underset{C(C_6H_4 \cdot OH)_2}{\text{C}}} \cdot N \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von Phenolphthalein mit Anilin und salzsaurem Anilin (ALBERT, *B.* 26, 3077). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 279°; leicht löslich in absol. Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Wasser (A.). — Die Lösung in Alkalilauge ist farblos (A.). Phenolphthaleinanilid reagiert als sehr schwache, zweibasische Säure (R. MEYER, SPENGLER, *B.* 38, 1327). — Wird durch Kochen mit Zinkstaub und alkoh. Kalilauge nicht reduziert (R. MEYER, LANGE, *B.* 40, 1460). Wird erst bei mehrstündigem Erhitzen mit wäBrig-alkoholischer Schwefelsäure auf 160—170° in Phenolphthalein und Anilin gespalten (A.).

2-Phenyl-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{28}H_{23}O_3N =$

$C_6H_4 \cdot \overset{\text{CO}}{\underset{C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2}{\text{C}}} \cdot N \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von 2-Phenyl-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (ALBERT, *B.* 26, 3078). — Krystalle (aus Alkohol). F: 192°.

2-Oxy-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „Phenolphthaleinoxim“ $C_{20}H_{15}O_4N =$

$C_6H_4 \cdot \overset{\text{CO}}{\underset{C(C_6H_4 \cdot OH)_2}{\text{C}}} \cdot N \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. R. MEYER, KISSIN, *B.* 42, 2825; ORNDORFF, MURRAY, *Am. Soc.* 39 [1917], 689; O., YANG, *Am. Soc.* 45 [1923], 1926; THIEL, DIEHL, *Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg* 62 [1927], 533; C. 1927 II, 2671. — B. Durch kurzes Erwärmen von Phenolphthalein mit Hydroxylamin in alkal. Lösung (FRIEDLAENDER, *B.* 26, 174). — Gelbe Krystalle. F: 212° (Zers.) (F.). Schwer löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Wasser (F.). Löslich in Natriumcarbonat-Lösung und wenig Natronlauge mit rotgelber, in viel Natronlauge mit hellgelber Farbe (F.; vgl. a. T., D.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub und alkoh. Schwefelsäure 2.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin (S. 592) (F.; H. MEYER, *M.* 20, 365; ORNDORFF, MURRAY, *Am. Soc.* 39 [1917], 691; O., YANG, *Am. Soc.* 45 [1923], 1927). Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 4-Amino-phenol und 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure (F.). Liefert beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd 4-Amino-phenol, Benzoesäure und 4-Oxy-benzoesäure (F.). Beim Erhitzen mit Hydroxylamin-hydrochlorid in verd. Alkohol auf dem Wasserbad erhält man N-[4-Oxy-phenyl]-phthalimid (H. MEYER, *M.* 20, 348). Liefert beim Kochen mit Methyljodid und Natrium-methylat-Lösung 2-Methoxy-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-phthalimidin; reagiert analog mit Äthyljodid und Benzylchlorid (R. MEYER, SPENGLER, *B.* 36, 2964). Beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht 3-Acetoxy-2.3-bis-[4-acetoxy-phenyl]-phthalimidin (S. 614) (R. MEYER, KISSIN, *B.* 42, 2832; vgl. ORNDORFF, YANG, *Am. Soc.* 45 [1923], 1927). Die von R. MEYER, KISSIN (*B.* 42, 2832) bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge

¹⁾ ERRERA, GASPARINI, *G.* 24 I, 75 und H. MEYER, *M.* 20, 358 (vgl. auch die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von ODDO, VASSALLO, *G.* 42 II, 208, 309, 226, 229; ODDO, *G.* 43 II, 176; ODDO, CURTI, *G.* 54, 580) konnten bei dieser Reaktion nur das 3.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin (S. 619) isolieren.

erhaltene, als Phenolphthalein-dibenzoat-oximbenzoat beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 175° konnte von ORNDORFF, YANG (*Am. Soc.* **45** [1923], 1930) nicht mehr erhalten werden. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin, Essigsäure und Alkohol oder Wasser entsteht 3-Phenyl-1-[4-oxy-phenyl]-phthalazon-(4) (Syst. No. 3635) (*M., M.* **30**, 355). — $C_{30}H_{18}O_4N + HCl$. Gelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser (F.).

2-Oxy-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{22}H_{18}O_4N =$

$C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 \end{array} \cdot N \cdot OH$. B. Aus 2-Methoxy-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-phthalimidin durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **36**, 2965). — Nadeln (aus Essigester + Ligroin + Petroläther). F: 178°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

2-Methoxy-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{22}H_{20}O_4N =$

$C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 \end{array} \cdot N \cdot O \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von Phenolphthaleinoxim mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **36**, 2964; vgl. ORNDORFF, YANG, *Am. Soc.* **45** [1923], 1931). In sehr guter Ausbeute aus Phenolphthaleinoxim bei der Einw. von Dimethylsulfat und Natronlauge (M., SP.). — Nadeln. F: 145–146°; löslich in den üblichen Lösungsmitteln; löslich in verd. Säuren mit gelber Farbe (M., SP.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2-Oxy-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-phthalimidin (M., SP.). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erhält man 2-[4-Methoxy-benzoyl]-benzoesäure und 4-Amino-anisol (M., SP.).

2-Äthoxy-3.3-bis-[4-äthoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{26}H_{24}O_4N =$

$C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2 \end{array} \cdot N \cdot O \cdot C_2H_5$. B. Analog der vorhergehenden Verbindung (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **36**, 2966). — F: 142–143°. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 2-[4-Äthoxy-benzoyl]-benzoesäure und 4-Amino-phenetol.

2-Benzoyloxy-3.3-bis-[4-benzoyloxy-phenyl]-phthalimidin $C_{41}H_{32}O_4N =$

$C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2 \end{array} \cdot N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Durch Kochen von Phenolphthaleinoxim mit Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (R. MEYER, SPENGLER, *B.* **36**, 2967). — Blättchen (aus Alkohol). F: 134°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Benzol, kaum löslich in Ligroin. Löslich in Säuren mit gelber Farbe.

2-Anilino-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „Phenolphthaleinphenylhydrazid“ $C_{26}H_{20}O_3N_2 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(C_6H_4 \cdot OH)_2 \end{array} \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Durch Erhitzen von Phenolphthalein mit Phenylhydrazin (GATTERMANN, *B.* **32**, 1134). — Nadeln (aus Essigsäure). Die Lösung in Alkalilauge ist farblos und färbt sich allmählich rot.

2-Anilino-3.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{28}H_{24}O_3N_2 =$

$C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2 \end{array} \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Aus Phenolphthaleinphenylhydrazid durch Erhitzen mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge (GATTERMANN, *B.* **32**, 1134). — Gelbliche Nadeln. F: 228°.

2-Anilino-3.3-bis-[4-äthoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{30}H_{28}O_3N_2 =$

$C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)_2 \end{array} \cdot N \cdot NH \cdot C_6H_5$. Nadeln. F: 241–242° (GATTERMANN, *B.* **32**, 1135).

3.3-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „3'.5'.3''.5''-Tetrabromphenolphthalein-imid“ $C_{30}H_{11}O_3NBr_4 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(C_6H_3Br_2 \cdot OH)_2 \end{array} \cdot NH$. B. Durch Erhitzen von 3'.5'.3''.5''-Tetrabromphenolphthalein mit wäßr. Ammoniak auf 160–180° (ERRERA, GASPARINI, *G.* **24** I, 77). Aus Phenolphthaleinimid in siedendem Alkohol bei der Einw. von Brom in Eisessig (E., G.). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch(?) (LA VALLE). F: ca. 310° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Äther, leichter in Aceton, unlöslich in Wasser.

3-Imino-1.1-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-isocindolin, **3.3-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-phthalimidin-imid** $C_{30}H_{11}O_3N_2Br_4 = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} C(=NH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(C_6H_3Br_2 \cdot OH)_2 \end{array} \cdot NH$. B. Durch Erhitzen von 3'.5'.3''.5''-Tetrabromphenolphthalein mit wäßr. Ammoniak auf 160° bis 180° (BAEYER, BURKHARDT, *B.* **11**, 1298; BAEY., *A.* **202**, 114). — Nadeln (aus Alkohol).

¹⁾ ERRERA, GASPARINI, *G.* **24** I, 77 konnten bei dieser Reaktion nur das 3.3-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-phthalimidin (s. o.) isolieren.

F: oberhalb 280°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Methanol, Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Wird bei schwachem Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von Tetrabromphenolphthalein gespalten. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung entsteht 3.3-Bis-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-phthalimidin-imid.

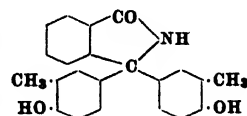
2-Acetyl-3.3-bis-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-phthalimidin $C_{26}H_{17}O_6NBr_4 = C_6H_4 \cdot \langle \overset{CO}{C(C_6H_4Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2} \rangle N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von 3.3-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-phthalimidin mit Acetanhydrid (ERRERA, GASPARINI, *G.* 24 I, 80). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176—178°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig. Löslich in Schwefelsäure mit violetter Farbe.

2-Acetyl-3-acetimino-1.1-bis-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-isoindolin, 2-Acetyl-3.3-bis-[3.5-dibrom-4-acetoxy-phenyl]-phthalimidin-acetimid $C_{28}H_{20}O_6N_2Br_4 = C_6H_4 \cdot \langle \overset{C(N \cdot CO \cdot CH_3)}{C(C_6H_4Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3)_2} \rangle N \cdot CO \cdot CH_3$. B. Durch Kochen von 3.3-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-phthalimidin-imid mit Acetanhydrid (BAEYER, BURKHARDT, *B.* 11, 1299; BAEY., *A.* 202, 117). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Methanol, Aceton, Äther und Eisessig, schwerer in Alkohol, schwer in Chloroform und Benzol. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2-Oxy-3.3-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-phthalimidin, „3'.5'.3''.5''-Tetrabrom-phenolphthalein-oxim“ $C_{20}H_{11}O_4NBr_4 = C_6H_4 \cdot \langle \overset{CO}{C(C_6H_3Br_2 \cdot OH)_2} \rangle N \cdot OH$. B. Aus 3'.5'.3''.5''-Tetrabrom-phenolphthalein in alkal. Lösung durch kurzes Erwärmen mit Hydroxylamin-hydrochlorid auf dem Wasserbad (FRIEDLAENDER, STANGE, *B.* 26, 2260; vgl. H. MEYER, *M.* 21, 263). — Gelbe Flocken. Beginnt bei 90° zu sintern und schmilzt bei 120° (korr.) (THIEL, DIEHL, *Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg* 62 [1927], 537; *C.* 1927, 2672). Leicht löslich in Alkohol (F., St.). — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure 2-[3.5-Dibrom-4-oxy-benzoyl]-benzoesäure und 2.6-Dibrom-4-amino-phenol (F., St.). Gibt in alkalischer oder neutraler wäßrig-alkoholischer Lösung bei der Einw. von Hydroxylamin-hydrochlorid N-[3.5-Dibrom-4-oxy-phenyl]-phthalimid (M.).

3-Imino-1.1-bis-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-isoindolin, 3.3-Bis-[5-brom-3-nitro-4-oxy-phenyl]-phthalimidin-imid $C_{30}H_{13}O_6N_4Br_2 = C_6H_4 \cdot \langle \overset{C(NH)}{C(C_6H_3Br(NO_2)_2 \cdot OH)_2} \rangle NH$. B. Beim Einleiten nitrosen Gase in eine alkoh. Lösung von 3-Imino-1.1-bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-isoindolin (BAEYER, BURKHARDT, *B.* 11, 1299; BAEY., *A.* 202, 116). — Gelbe Nadeln. Färbt sich beim Erhitzen erst rot und verkohlt dann. Schwer löslich. — Gibt ein rotes Kaliumsalz.

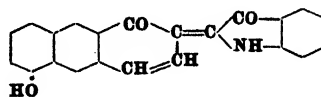
4. 3-Oxo-1.1-bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-isoindolin, 3.3-Bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-phthalimidin $C_{23}H_{19}O_4N$, s. nebenstehende Formel.



2-Oxy-3.3-bis-[4-oxy-3-methyl-phenyl]-phthalimidin, „3'.3''-Dimethyl-phenolphthalein-oxim“, „o-Kresolphthaleinoxim“ $C_{23}H_{19}O_4N = C_6H_4 \cdot \langle \overset{CO}{C(C_6H_3(CH_3)_2(OH)_2)} \rangle N \cdot OH$. B. Durch kurzes Erwärmen einer alkal. Lösung von o-Kresolphthalein mit Hydroxylamin-hydrochlorid (FRIEDLAENDER, STANGE, *B.* 26, 2263; vgl. F., *B.* 26, 174). — Gelbe Flocken. — Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure erhält man 2-[4-Oxy-3-methyl-benzoyl]-benzoesäure und 2-Oxy-5-amino-toluol (F., St.).

n) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-31}O_3N$.

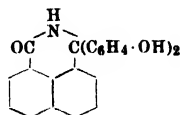
1. [5-Oxy-anthracen-(2)]-[indol-(2)]-indigo¹⁾ $C_{28}H_{19}O_3N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 1.6-Dioxy-anthracen mit Isatin- α -anil und Acetanhydrid (BEZDEK, FRIEDLAENDER, *M.* 30, 877). — Dunkelblaue Nadeln (aus Solventnaphtha). Absorptions-



¹⁾ Zur Nomenklatur der Indigoide und Indolignone vgl. JACOBSON bei FRIEDLAENDER, *B.* 41, 773; 42, 1058.

spektrum in Acetylentetrachlorid-Lösung: B., F., M. 30, 878. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in heißem Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Acetylentetrachlorid und Xylol mit violettstichig blauer Farbe. — Gibt eine orangefarbene Küpe. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe.

2. Lactam der 8-[α -Amino-4,4'-dioxy-benzhydryl]-naphthoesäure-(1), 3,3-Bis-[4-oxy-phenyl]-naphthalimidin $C_{24}H_{17}O_3N$, s. nebenstehende Formel.



2-Oxy-3,3-bis-[4-oxy-phenyl]-naphthalimidin, „Phenolnaphthaleinoxim“ $C_{24}H_{17}O_4N = C_{10}H_6 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH})_2 \end{array} \text{N} \cdot \text{OH}$. B. Durch kurzes Erwärmen einer alkal. Lösung von Phenolnaphthalein mit etwas mehr als der berechneten Menge Hydroxylamin auf dem Wasserbad (JAUBERT, B. 28, 993). — Fast farbloses Krystallpulver. F: 220°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Eisessig, noch schwerer in Alkohol.

3. Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_n H_{2n-3} O_4 N$.

1. 3,4-Dioxy-2,5-dioxo-pyrrolidin, α, α' -Dioxy-bernsteinsäure-imid, Weinsäureimid, Tartrimid $C_4H_5O_4N =$

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \end{array}$$

a) [*d*-Weinsäure]-imid, *d*-Tartrimid.

N-Methyl-d-tartrimid $C_5H_7O_4N =$

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$$

B. Beim Erhitzen von Methylamin-di-d-tartrat (Bd. IV, S. 37) unter vermindertem Druck auf 170° (LADENBURG, B. 29, 2711, 2713). — Nadeln (aus Alkohol), Prismen (aus Wasser). Rhombisch bisphenoidisch (HERZ; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 309). F: 178°. $[\alpha]_D$: +193,6° (Wasser; p = 9); Drehung in alkoh. Lösung: LA., B. 29, 2715. 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 17° 2,4 Tle., 100 Tle. 95%iger Alkohol bei 19° 4 Tle. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

O-Benzoyl-N-methyl-d-tartrimid $C_{12}H_{11}O_5N =$

$$\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$$

B. In geringer Menge neben O,O-Dibenzoyl-N-methyl-d-tartrimid (s. u.) beim Erwärmen von N-Methyl-d-tartrimid mit 1 Mol oder weniger Benzoylchlorid (LADENBURG, B. 29, 2716). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160—161°. Unlöslich in Äther.

O,O-Dibenzoyl-N-methyl-d-tartrimid $C_{15}H_{15}O_5N =$

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$$

B. Bei mehrstündigem Erwärmen von N-Methyl-d-tartrimid mit 2 Mol Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (LADENBURG, B. 29, 2716). — Krystallisiert aus Alkohol in Prismen mit Krystallalkohol, die, rasch erwärmt, bei ca. 68° schmelzen. Bei längerem Erwärmen verlieren sie den Krystallalkohol und gehen hierbei je nach der Temperatur in 2 isomere Formen über: bei 100° in die α -Form, bei 60° in die β -Form.

α -Form. F: 56°. $[\alpha]_D$: +184° (Essigester; p = 8). Leicht löslich in Benzol. — Geht beim Aufbewahren, rascher beim Erwärmen unterhalb des Schmelzpunktes in die β -Form über. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol entsteht die krystallalkoholhaltige Verbindung.

β -Form. F: 106—107°. $[\alpha]_D$: +189° (Essigester; p = 8). — Geht beim Schmelzen in die α -Form, beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die krystallalkoholhaltige Verbindung über.

O,O-Dicinnamoyl-N-methyl-d-tartrimid $C_{23}H_{19}O_5N =$

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$$

B. Bei längerem Erhitzen von N-Methyl-d-tartrimid mit Zimtsäurechlorid auf dem Wasserbad (KLING, B. 30, 3041). — Krystallisiert aus Benzol in Nadeln mit 1 C_6H_6 , die bei 80—81° schmelzen, beim Erhitzen auf 90—100° in die α -Form, beim Umkrystallisieren aus Alkohol in die β -Form übergehen; beide Formen sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Essigester und Eisessig.

schwerer in Alkohol und Amylätber. — α -Form. Pulver. F: 70—72°. $[\alpha]_D^{25}$: —307,8° (Essigester; $p = 10,3$). Verwandelt sich beim Umkrystallisieren oder bei monatelangem Aufbewahren an der Luft in die β -Form. — β -Form. Tafeln (aus Alkohol). F: 95°. $[\alpha]_D^{25}$: —311,6° (Essigester; $p = 10,3$). Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die α -Form über.

N-Äthyl-d-tartrimid $C_6H_5O_4N = \begin{array}{c} HO \cdot HC \text{ ————— } CH \cdot OH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Beim Erhitzen von Äthylamin-di-d-tartrat (LADENBURG, B. 29, 2715). — Krystalle (aus Alkohol). F: 171—174°. $[\alpha]_D^{25}$: +165,6° (Wasser; $p = 7,3$).

O.O-Dibenzoyl-N-äthyl-d-tartrimid $C_{20}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \text{ ————— } CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Erwärmen von N-Äthyl-d-tartrimid mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (KLING, B. 30, 3040). — Nadeln (aus Alkohol). F: 159° bis 160°.

N-Phenyl-d-tartrimid, d-Tartranil $C_{10}H_9O_4N = \begin{array}{c} HO \cdot HC \text{ ————— } CH \cdot OH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \end{array}$. B. Neben wenig d-Tartranilid bei längerem Erhitzen von saurem Anilin-d-tartrat auf 130—140° (ARPPE, A. 93, 352; CASALE, G. 47 I [1917], 275). Durch 4-stdg. Erhitzen von Weinsäure mit 2 Tln. Anilin auf 180° (FRANKLAND, SLATOR, Soc. 83, 1365; vgl. C.). — Blättchen (aus Eisessig); F: 255° (korr.; Zers.); Krystalle (durch Sublimation); F: 262° (korr.) (C.). $[\alpha]_D^{25}$: +130° (Methanol; $p = 2,6$) (C.); $[\alpha]_D^{25}$: +131° (Methanol; $p = 1,3$), +127° (Methanol; $p = 3,2$), +131° (Pyridin; $p = 0,7$), +132° (Pyridin; $p = 4,8$) (FR., SL.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (C.), schwer in organischen Lösungsmitteln außer Alkohol und Pyridin (A.; FR., SL.); 100 g einer gesättigten methylalkoholischen Lösung enthalten bei 18° 2,8 g Tartranil (C.). — Geht durch Einw. von Wasser in der Kälte allmählich, rasch in der Siedehitze oder durch Einw. von 2n-Natronlauge in d-Tartranilsäure über. Liefert bei der Einw. von Ammoniak je nach den Bedingungen d-Tartranilsäure (A.) oder d-Tartranilsäureamid (C.).

O.O-Diacetyl-N-phenyl-d-tartrimid, O.O-Diacetyl-d-tartranil $C_{14}H_{13}O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot HC \text{ ————— } CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Erhitzen von [O.O-Diacetyl-d-weinsäure]-anhydrid (Bd. XVIII, S. 162) mit N.N'-Diphenyl-harnstoff auf 135° (VALLÉE, A. ch. [8] 15, 364). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. $[\alpha]_D^{25}$: +90,5° (Aceton; $c = 1,1$).

O.O-Diisobutyl-N-phenyl-d-tartrimid, O.O-Diisobutyl-d-tartranil $C_{18}H_{21}O_6N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot O \cdot HC \text{ ————— } CH \cdot O \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. B. Beim Erhitzen von [O.O-Diisobutyl-d-weinsäure]-anhydrid (Bd. XVIII, S. 162) mit N.N'-Diphenyl-harnstoff auf 130—133° (VALLÉE, A. ch. [8] 15, 367). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 96—97°. $[\alpha]_D^{25}$: +60,3° (Aceton; $c = 1$).

O.O-Dibenzoyl-N-phenyl-d-tartrimid, O.O-Dibenzoyl-d-tartranil $C_{24}H_{17}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot HC \text{ ————— } CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen [O.O-Dibenzoyl-d-weinsäure]-anhydrid (Bd. XVIII, S. 162) und N.N'-Diphenyl-harnstoff auf 160—162° (VALLÉE, A. ch. [8] 15, 368). — Nadeln (aus Alkohol). F: 173°. $[\alpha]_D^{25}$: +144,8° (Benzol; $c = 0,5$).

O.O-Diphenacetyl-N-phenyl-d-tartrimid, O.O-Diphenacetyl-d-tartranil $C_{26}H_{21}O_6N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O \cdot HC \text{ ————— } CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Aus äquimolekularen Mengen von [O.O-Diphenacetyl-d-weinsäure]-anhydrid (Bd. XVIII, S. 163) und N.N'-Diphenyl-harnstoff bei 145—150° (VALLÉE, A. ch. [8] 15, 366). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. $[\alpha]_D^{25}$: +80,9° (Aceton; $c = 1,1$). Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform.

O.O-Dicinnamoyl-N-phenyl-d-tartrimid, O.O-Dicinnamoyl-d-tartranil $C_{28}H_{21}O_6N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot O \cdot HC \text{ ————— } CH \cdot O \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von äquimolekularen Mengen [O.O-Dicinnamoyl-d-weinsäure]-anhydrid (Bd. XVIII, S. 163) und N.N'-Diphenyl-harnstoff auf 150—158° (VALLÉE, A. ch. [8] 15, 370). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. $[\alpha]_D^{25}$: —145,1° (Aceton; $c = 1$). Leicht löslich in Aceton, schwer in kaltem Alkohol, Benzol und Chloroform.

N-p-Tolyl-d-tartrimid $C_{11}H_{11}O_4N =$ $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$. B. Beim Erwärmen von 1 Mol Weinsäure mit 1 Mol p-Toluidin und Erhitzen des entstandenen sauren weinsauren p-Toluidins auf 200° (FRANKLAND, SLATOR, Soc. 83, 1366). — Krystalle (aus Wasser). F: 235° (Zers.). $[\alpha]_D^{25} = +126,7^\circ$ (Methanol; p = 1,2), +165,2° (Pyridin; p = 1,9). Löslich in Alkohol und Pyridin, unlöslich in anderen organischen Lösungsmitteln.

N-Benzyl-d-tartrimid $C_{11}H_{11}O_4N =$ $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$. B. Bei ein-stündigem Erhitzen von Weinsäure mit 2 Mol Benzylamin auf 165° (GIUSTINIANI, G. 24 I, 224; B. 27 Ref., 398). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 196°. Schwer löslich in Wasser und Äther, sehr leicht in Alkohol und Eisessig. — Beim Behandeln mit 30%iger Kalilauge entsteht N-Benzyl-d-tartramidsäure (Bd. XII, S. 1064).

O.O-Dibenzoyl-N- α -naphthyl-d-tartrimid $C_{28}H_{19}O_6N =$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CO} \end{array}$. B. Neben Benzoesäure- α -naphthylamid beim Erhitzen von [d-Weinsäure]-bis- α -naphthylamid (Bd. XII, S. 1249) mit Benzoylchlorid auf 180° (BISCHOFF, WALDEN, A. 279, 149). — Krystalle (aus Alkohol). F: 215—217°. Sehr schwer löslich in Äther, Ligroin und Wasser, leichter in Aceton und Chloroform sowie in der Wärme in Alkohol, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff.

O.O-Dibenzoyl-N- β -naphthyl-d-tartrimid $C_{28}H_{19}O_6N =$ $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CO} \end{array}$. B. Analog dem α -Derivat (s. o.) (B., W., A. 279, 151). — Schuppen (aus absol. Alkohol). F: 179—180°. Schwer löslich in Wasser, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, löslich in der Wärme in Äther, Benzol, Alkohol und Eisessig.

b) *dl-Weinsäureimid, dl-Tartrimid, Traubensäureimid.*

N-Methyl-dl-tartrimid, Traubensäure-methylimid $C_5H_9O_4N =$ $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \end{array}$. B. Beim Erhitzen von saurem traubensaurem Methylamin (Bd. IV, S. 37) auf 190° (LADENBURG, B. 29, 2715; WENDE, B. 29, 2719). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158° (L.; W.). Schwer löslich in Wasser (W.).

N-Äthyl-dl-tartrimid, Traubensäure-äthylimid $C_6H_9O_4N =$ $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$. B. Beim Erhitzen von saurem traubensaurem Äthylamin auf 160—162° (WENDE, B. 29, 2720) oder von saurem mesoweinsaurem Äthylamin auf 155° (MEISSNER, B. 30, 1576). — Krystalle. F: 179° (W.), 173° (M.).

N-Propyl-dl-tartrimid, Traubensäure-propylimid $C_7H_{11}O_4N =$ $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$. B. Beim Erhitzen von saurem traubensaurem Propylamin auf 162—165° (WENDE, B. 29, 2720). — Nadeln.

N-Phenyl-dl-tartrimid, dl-Tartranil, Traubensäure-anil $C_{10}H_9O_4N =$ $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$. B. Beim Erhitzen von saurem traubensaurem Anilin auf 190° (WENDE, B. 29, 2720). — Blättchen. F: 235—236°.

N-Benzyl-dl-tartrimid, Traubensäure-benzylimid $C_{11}H_{11}O_4N =$ $\begin{array}{c} \text{HO} \cdot \text{HC} \text{---} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{OC} \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array}$. B. Beim Erhitzen von saurem traubensaurem Benzylamin auf 180° (WENDE, B. 29, 2720). Neben Mesoweinsäure-benzylimid (S. 626) beim Erhitzen von saurem mesoweinsaurem Benzylamin auf 150—165° (MEISSNER, B. 30, 1577). — Nadeln (aus Alkohol), Blätter (aus Eisessig). F: 168° (W.).

Mono- α -naphthylimid des N- α -Naphthyl-dl-tartrimid $C_{24}H_{18}O_3N_2 =$
 $HO \cdot HC \text{---} CH \cdot OH$
 $OC \cdot N(C_{10}H_7) \cdot C : N \cdot C_{10}H_7$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt,
 s. Bd. XII, S. 1221.

c) **Mesoweinsäureimid, Mesotartrimid.**

N-Benzyl-mesotartrimid, Mesoweinsäure-benzylimid $C_{11}H_{11}O_4N =$
 $HO \cdot HC \text{---} CH \cdot OH$
 $OC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO$. B. Beim Erhitzen von saurem mesoweinsaurem Benzyl-
 amin auf 150—165°, neben Traubensäure-benzylimid (MEISSNER, B. 30, 1577). — Blättchen
 (aus Wasser). F: 123—126°.

**2. 3.4-Dioxy-2.5-dioxo-3.4-dimethyl-pyrrolidin, α, α' -Dioxy- α, α' -di-
 methyl-bernsteinsäure-imid** $C_8H_9O_4N =$
 $(HO)(CH_3)C \text{---} C(CH_3) \cdot OH$
 $OC \cdot NH \cdot CO$

α, α' -Dioxy- α, α' -bis-[dichlormethyl]-bernsteinsäure-imid $C_8H_5O_4NCl_4 =$
 $HO \cdot (CHCl_2)C \text{---} C(CHCl_2) \cdot OH$
 $OC \cdot NH \cdot CO$. B. Aus dem Diamid oder dem Dinitril der $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -Tetra-
 chlor- β, γ -dioxy-butan- β, γ -dicarbonsäure (Bd. III, S. 535) beim Erhitzen mit 35%iger Salz-
 säure im Rohr auf 110° oder aus dem Dinitril beim Kochen mit konz. Schwefelsäure und
 Eisessig (LEVY, WITTE, A. 254, 102, 107). — Krystalle (aus Äther + Benzol). F: 239°
 bis 240° (korrr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, kaum löslich in Benzol,
 Ligroin und Chloroform.

Triacetylderivat $C_{12}H_{11}O_7NCl_4 =$
 $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot (CHCl_2)C \text{---} C(CHCl_2) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$
 $OC \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot CO$. B. Aus dem Imid und Acetyl-
 chlorid bei 110° (L., W.). — Prismen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176—177° (Zers.).
 Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser.

b) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-5}O_4N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{11}O_4N$.

**1. 4-Oxy-2.6.3'-trioxo-4-methyl-3-äthyl-piperidin, 4-Oxy-2.6-dioxo-
 4-methyl-3-acetyl-piperidin, β -Oxy- β -methyl- α -acetyl-glutarsäure-imid**
 $C_8H_{11}O_4N =$
 $H_3C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3$
 $OC \text{---} NH \text{---} CO$

4-Oxy-6-oxo-2.3'-dioximino-4-methyl-3-äthyl-piperidin $C_8H_{11}O_4N_2 =$
 $H_3C \cdot C(CH_3)(OH) \cdot CH \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$
 $OC \text{---} NH \text{---} C : N \cdot OH$. Eine Verbindung $C_8H_{11}O_4N_2$, der vielleicht diese
 Konstitution zukommt, s. Bd. XVIII, S. 523.

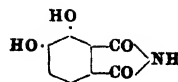
2. [1.3-Dioxy-hexahydroisophthalsäure]-imid
 $C_8H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von $H_3C \begin{matrix} CH_3-C(OH)-CO \\ CH_3-C(OH)-CO \end{matrix} NH$
 Dihydroresorcin-dicyanhydrin (Bd. X, S. 539) mit konz. Salz-
 säure (D: 1,19) bei 45° (MERLING, A. 278, 50). — Prismen (aus Wasser). F: 272—273° (Zers.).
 Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkali-
 laugen. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol Piperidin und andere
 Produkte (M., A. 278, 56). Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Pyrrol und andere Ver-
 bindungen (M., A. 278, 55).

c) **Oxy-oxo-Verbindungen** $C_nH_{2n-7}O_4N$.

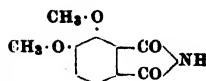
4.6-Dioxy-2.3-dioxo-2.3-dihydro-pyridin $C_6H_5O_4N =$
 $OC \cdot C(OH) : CH$
 $OC \text{---} N = C \cdot OH$
 $OC \cdot C(OH) : C \cdot NO_2$
 $OC \text{---} N = C \cdot OH$
 ist desmotrop mit 5-Nitro-2.3.4.6-tetraoxo-piperidin, S. 571.

d) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-11}O_4N$.1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_5O_4N$.

1. **4,5-Dioxy-1,3-dioxo-isocindolin, [3,4-Dioxy-phthalsäure]-imid, Norhemipinsäureimid** $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel.



[3,4-Dimethoxy-phthalsäure]-imid, Hemipinsäureimid, Hemipinimid $C_8H_5O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von Opiansäure (Bd. X, S. 990) mit $1\frac{1}{2}$ Mol Hydroxylamin-hydrochlorid in 80%igem Alkohol (LIEBERMANN, B. 19, 2278). Beim Erhitzen des sauren Ammoniumsalzes der Hemipinsäure (Bd. X, S. 545) (L., B. 19, 2280, 2925). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Methylhydrastamid (Bd. XIX, S. 367) mit verd. Salpetersäure (FREUND, HEIM, B. 23, 2902; FR., A. 271, 399). Beim Erhitzen von Pseudoopiansäure-oxim (Bd. X, S. 990) auf 160—180° oder von Opiansäureoxim auf 80° (PERKIN, Soc. 57, 1070). Aus dem Anhydrid des Opiansäureoxims $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ CH : N \end{smallmatrix}$ (Syst. No.



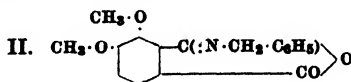
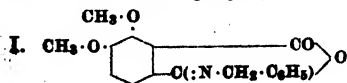
4300) beim Schmelzen, beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (L., B. 19, 2924). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 224—226° (P.), 228° (FR., H.), 228—230° (L., B. 19, 2278). Ist sublimierbar; die Lösungen in Alkohol und Wasser fluorescieren blau; unlöslich in Soda-Lösung (L., B. 19, 2278). — Liefert bei der Oxydation mit Natriumhypochlorit 2-Amino-veratrumssäure (Bd. XIV, S. 634) (KÜHN, B. 23, 810). Bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure entsteht Hemipinimidin (S. 604) (SALOMON, B. 20, 883). Liefert beim Behandeln mit 10%iger Natronlauge in der Kälte Hemipinsäure-amid-(1) (Bd. X, S. 548) (HOOGWERFF, VAN DORP, R. 14, 273). Zerfällt beim Erwärmen mit Alkalilaugen in Ammoniak und Hemipinsäure (L., B. 19, 2279). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (L., B. 19, 2278). — Kaliumsalz. Krystalle. Kaum löslich in kaltem Alkohol, leicht in Wasser (L., B. 19, 2281). — $AgC_{10}H_5O_4N$. Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Äther (L., B. 19, 2282).

[3,4-Dimethoxy-phthalsäure]-methylimid, N-Methyl-hemipinimid $C_{11}H_{11}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Methylhydrastmethylamid (Bd. XIX, S. 367) mit verd. Salpetersäure (FREUND, HEIM, B. 23, 2905). — Nadeln (aus Wasser). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Alkalien.

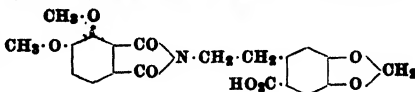
[3,4-Dimethoxy-phthalsäure]-äthylimid, N-Äthyl-hemipinimid $C_{13}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot C_2H_5$. B. Aus Hemipinimid-Kalium (s. o.) und Äthyljodid bei 150° (LIEBERMANN, B. 19, 2282). Beim Erhitzen von hemipinsäurem Äthylamin (L.). Beim Kochen von Methylhydrastäthylamid (Bd. XIX, S. 367) mit verd. Salpetersäure (FREUND, HEIM, B. 23, 2906). — Nadeln (aus Wasser). F: 93° (FR., H.), 96—98° (L.). Äußerst leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol; die Lösungen zeigen blaue Fluorescenz (L.).

[3,4-Dimethoxy-phthalsäure]-benzylimid, N-Benzyl-hemipinimid $C_{17}H_{15}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Beim Erhitzen von Hemipinsäure-benzylamid-(2) (Bd. XII, S. 1064) (VAN DER MEULEN, R. 15, 284 Anm. 1). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128° bis 132°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther, löslich in Chloroform und Aceton.

N-Benzyl-[hemipinsäure-isocindol-(1)] $C_{17}H_{15}O_4N$, Formel I, und N-Benzyl-[hemipinsäure-isocindol-(2)] $C_{17}H_{15}O_4N$, Formel II, s. Bd. XVIII, S. 168.



6- $[\beta$ -(3,4-Dimethoxy-phthalimido)-äthyl]-piperonylsäure, N-[4,5-Methylen-dioxy-2-carboxy- β -phenäthyl]-hemipinimid, Anhydroberberilsäure $C_{20}H_{17}O_8N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Berberin-hydrochlorid (Syst. No. 4442) mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung bei 70° (PERKIN, Soc. 55, 77, 80; 87, 1011, 1014, 1037). Aus Berberil-



säure (Bd. XIX, S. 360) beim Schmelzen oder (neben anderen Produkten) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (P., Soc. 57, 1049, 1053). Beim Erhitzen der Verbindung von 6-[β -Amino-äthyl]-piperonylsäure mit 1 Mol Hemipinsäure (Bd. XIX, S. 360) auf 180° (P., Soc. 57, 1061). — Tafeln (aus Eisessig). F: $236-237^\circ$; leicht löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Alkohol, Methanol, Benzol und Aceton (P., Soc. 55, 80). Ist in feinverteilttem Zustand bei $30-40^\circ$ in Alkalicarbonaten löslich und wird aus den Lösungen durch Säure wieder ausgefällt (P., Soc. 57, 1037). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Kalilauge auf ca. 35° das Kaliumsalz der Berberilsäure (P., Soc. 57, 1048). Gibt beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform je nach den Bedingungen Anhydroberberilsäure-chlorid oder die Verbindung $C_{26}H_{18}O_4N$ (s. u.) (P., Soc. 57, 1042). — Salze: P., Soc. 57, 1038. $Cu(C_{26}H_{18}O_4N)_2 + 2H_2O$. Hellblauer Niederschlag. — $AgC_{26}H_{18}O_4N$. Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{26}H_{18}O_4N$. B. Beim Kochen von Anhydroberberilsäure mit Chloroform und Phosphorpentachlorid (P., Soc. 57, 1044). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 139° bis 140° . Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr schwer in Ligroin, äußerst leicht in Chloroform und Benzol. Die Lösungen fluorescieren. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht Berberilsäure.

Anhydroberberilsäure-methylester $C_{27}H_{20}O_4N = NC_{17}H_{10}O_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. B. Beim Kochen des Silbersalzes der Anhydroberberilsäure mit Methyljodid in Äther (P., Soc. 57, 1039). — Krystallpulver (aus Eisessig). F: $178-179^\circ$. Sehr schwer löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

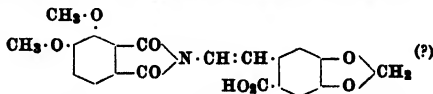
Eisigsäure-anhydroberberilsäure-anhydrid $C_{28}H_{20}O_4N = NC_{17}H_{10}O_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. B. Beim Kochen von Anhydroberberilsäure mit Eisigsäureanhydrid (PERKIN, Soc. 57, 1041). — Prismen (aus Eisigsäureanhydrid). F: $139-140^\circ$. Sehr leicht löslich in Eisessig, löslich in siedendem Alkohol, schwer löslich in siedendem Benzol und Xylol, fast unlöslich in Benzin und Schwefelkohlenstoff. — Wird durch Wasser leicht zersetzt.

Anhydroberberilsäure-chlorid $C_{26}H_{16}O_4NCl = NC_{17}H_{10}O_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot COCl$. B. Beim Kochen von Anhydroberberilsäure mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (PERKIN, Soc. 57, 1042). — Prismen (aus Benzol). F: 167° . Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

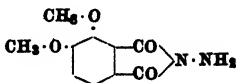
Anhydroberberilsäure-amid $C_{26}H_{18}O_4N_2 = NC_{17}H_{10}O_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Beim Erhitzen von Anhydroberberilsäure-chlorid mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (PERKIN, Soc. 57, 1046). — Krystalle (aus 85% igem Alkohol). F: 203° . Schwer löslich in kaltem Alkohol. — Beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge entsteht Berberilsäure.

Anhydroberberilsäure-anilid $C_{28}H_{22}O_4N_2 = NC_{17}H_{10}O_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. B. Bei langsamem Erhitzen von Anhydroberberilsäure-chlorid mit überschüssigem Anilin auf 180° (PERKIN, Soc. 57, 1047). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199° . Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Benzin. Fluoresciert blau.

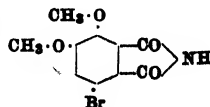
6-[β -(3,4-Dimethoxy-phthalimido)-vinyl]-piperonylsäure(?), N-[4,5-Methylenedioxy-2-carboxy-styryl]-hemipinimid(?), Berberilsäure $C_{26}H_{18}O_4N$, s. untenstehende Formel. B. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Berberin-hydrochlorid (Syst. No. 4442) mit Permanganat in Kaliumcarbonat-Lösung bei 70° (PERKIN, Soc. 57, 1011, 1014, 1091). — Tafeln (aus Eisessig). F: $198-200^\circ$ (Zers.). Leicht löslich in siedendem Eisessig, sehr schwer in Wasser; leicht löslich in Schwefelsäure, Salzsäure und Alkalien. — $AgC_{26}H_{18}O_4N$. Niederschlag. Etwas löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (aus Wasser).



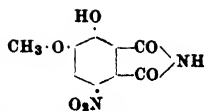
N-Amino-hemipinimid, N,N-[3,4-Dimethoxy-phthalyl]-hydrasin $C_{16}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Vielleicht besitzt Hemipinhydrazid (Bd. X, S. 549) diese Konstitution.



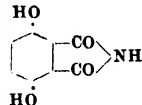
[6-Brom-3,4-dimethoxy-phthalsäure]-imid, [6-Brom-hemipinsäure]-imid $C_{10}H_6O_4NBr$, s. nebenstehende Formel. B. Bei längerem Kochen von Bromopiansäure (Bd. X, S. 995) mit Hydroxylamin-hydrochlorid in 80% igem Alkohol (Tust, B. 25, 1998). — Nadeln (aus Benzol). F: $221-222^\circ$. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.



[6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure]-imid, 4-Methyl-äther-6-nitro-norhemipinsäure]-imid $C_9H_6O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Methyläthernitronoropiansäure-oxim (Bd. X, S. 997) mit Eisessig; entsteht auch in kleiner Menge bei $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen einer alkoh. Lösung von 1 Mol Methyläthernitronoropiansäure (Bd. X, S. 996) mit etwas mehr als 1 Mol Hydroxylamin-hydrochlorid (ELBEL, *B.* 19, 2311). — Hellgelbe Nadeln. *F.*: 252° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Löslich in Kalilauge mit roter Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Kalilauge 6-Nitro-3-oxy-4-methoxy-phthalsäure.



2. 4.7-Dioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [3.6-Dioxy-phthalsäure]-imid $C_8H_4O_4N$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von wasserhaltigem 2.3-Dicyan-hydrochinon (Bd. X, S. 551) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (THIELE, MEISENHEIMER, *B.* 33, 676; BAYER & Co., D. R. P. 117005; *C.* 1901 I, 236; *Frdl.* 6, 113). — Gelbe Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser). *F.*: oberhalb 240° (Th., M.). — Beim Kochen mit starker Salzsäure entsteht 2.5-Dioxy-benzoesäure (Th., M.). Gibt bei vorsichtiger Oxydation mit Salpetersäure-Dampf im Exsiccator Chinon-[dicarbonsäure-(2.3)-imid] (S. 572) (Th., GÜNTHER, *A.* 349, 65). — Schwer löslich in kaltem Wasser mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz; die orangefarbene, alkalische Lösung zeigt gelbgrüne, die fast farblose saure Lösung blaugrüne Fluorescenz (Th., M.).



[3.6-Dimethoxy-phthalsäure]-imid $C_{10}H_8O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dicyan-hydrochinon-dimethyläther (Bd. X, S. 551) mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Wasser auf dem Wasserbad (THIELE, GÜNTHER, *A.* 349, 64). — Hellgelbe Nadeln (aus Aceton). Verkohlt bei ca. 200° . Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Alkohol und Salzsäure [3.6-Dimethoxy-phthalsäure]-anhydrid (Bd. XVIII, S. 169).

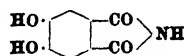
[3.6-Diacetoxy-phthalsäure]-imid $C_{12}H_8O_6N = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_2 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$. *B.* Aus [3.6-Dioxy-phthalsäure]-imid, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (THIELE, GÜNTHER, *A.* 349, 62). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich bei 150° gelb und schmilzt bei ca. 200° . Leicht löslich in kalter Soda-Lösung mit gelber Fluorescenz; ist daraus durch Säuren wieder fällbar.

[4.5-Dichlor-3.6-dioxy-phthalsäure]-imid $C_8H_4O_4NCl_2 = (HO)_2C_6Cl_2 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$. *B.* Beim Erwärmen von 5.6-Dichlor-2.3-dicyan-hydrochinon (Bd. X, S. 551) mit konz. Schwefelsäure unter Zusatz von wenig Wasser auf dem Wasserbad (THIELE, GÜNTHER, *A.* 349, 62). — Krystalle (aus Alkohol). Verfärbt sich bei 150° , ist bei 270° noch nicht geschmolzen. Schwer löslich in Alkohol und Wasser, löslich in verd. Alkohol mit grüner Fluorescenz; löslich in Alkalien.

[4.5-Dibrom-3.6-dioxy-phthalsäure]-imid $C_8H_4O_4NBr_2 = (HO)_2C_6Br_2 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$. *B.* Beim Erwärmen von 5.6-Dibrom-2.3-dicyan-hydrochinon (Bd. X, S. 552) mit konz. Schwefelsäure und wenig Wasser auf dem Wasserbad (THIELE, GÜNTHER, *A.* 349, 63). — Gelbes Pulver (aus Alkohol). *F.*: oberhalb 250° (Zers.). Schwer löslich in allen Lösungsmitteln. — Gibt mit Eisenchlorid in Alkohol Blaufärbung. Die wäßrig-alkoholische Lösung zeigt gelbe Fluorescenz.

[4.5-Dibrom-3.6-diacetoxy-phthalsäure]-imid $C_{12}H_8O_6NBr_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6Br_2 < \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} > NH$. *B.* Aus [4.5-Dibrom-3.6-dioxy-phthalsäure]-imid, Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (THIELE, GÜNTHER, *A.* 349, 63). — Nadeln (aus Aceton, Benzol oder Chloroform). *F.*: 263° .

3. 5.6-Dioxy-1.3-dioxo-isoindolin, [4.5-Dioxy-phthalsäure]-imid, Normetahemipinsäureimid $C_8H_4O_4N$, s. nebenstehende Formel.

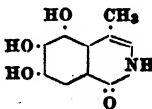


[4,5-Dimethoxy-phthalsäure]-imid, **Metahemipinsäureimid**, $CH_3 \cdot O \cdot \langle \text{C}_6\text{H}_2 \rangle \cdot CO \cdot NH$
Metahemipinimid $C_{10}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Papaverin-hydrochlorid (S. 222) mit Permanganat in ständig neutraler Lösung bei 50° (GOLDSCHMIEDT, *M.* 8, 511; 9, 359, 780). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: oberhalb 320°; ist sublimierbar; leicht löslich in heißem Eisessig, sehr schwer in Wasser und organischen Lösungsmitteln; unlöslich in verd. Mineralsäuren (G., *M.* 8, 512). — Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge auf dem Wasserbad in Ammoniak und metahemipinsaures Kalium (Bd. X, S. 552) (G., *M.* 8, 513; 9, 359). — Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe; die alkoh. Lösung zeigt blaue Fluorescenz (G., *M.* 8, 513).

[4,5-Dimethoxy-phthalsäure]-äthylimid, **N-Äthyl-metahemipinimid** $C_{11}H_{13}O_4N$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot \langle \text{CO} \rangle \cdot N \cdot C_2H_5$. B. Beim Erhitzen des sauren Äthylaminsalzes der Metahemipinsäure (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 775). Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von N-Äthyl-papaveriniumbromid (S. 225) mit Permanganat in Wasser bei 40–45° (G., *M.* 9, 339). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 227° (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* 75, 677), 230° (G., *M.* 9, 775). Ist sublimierbar; schwer löslich in siedendem Alkohol (G., *M.* 9, 339). — Gibt beim Aufkochen mit Kalilauge (D: 1,15) Metahemipinsäure-monoäthylamid, bei längerem Kochen Äthylamin und Metahemipinsäure (G., *M.* 9, 339).

[4,5-Dimethoxy-phthalsäure]-bensylimid, **N-Benzyl-metahemipinimid** $C_{11}H_{11}O_4N$ = $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot \langle \text{CO} \rangle \cdot N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. B. Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von N-Benzyl-papaveriniumchlorid (S. 226) mit Permanganat-Lösung bei 40–45° (GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 330, 334). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°. Ist sublimierbar. Schwer löslich in Alkohol; unlöslich in Alkalien und Säuren. — Beim Aufkochen mit Kalilauge (D: 1,15) erhält man Metahemipinsäure-monobenzylamid (Bd. XII, S. 1064), bei längerem Kochen Metahemipinsäure und Benzylamin.

2. 5.6.7-Trioxo-1-oxo-4-methyl-1,2-dihydro-isochinolin, 5.6.7-Trioxo-4-methyl-isochinolon-(1) (5.6.7-Trioxo-4-methyl-isocarbostyril) $C_{10}H_9O_4N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.5.6.7-Tetraoxo-4-methyl-isochinolin, S. 208.



e) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-13}O_4N$.

Lactam der Amino-oxy-benzoyl-bronztraubensäure $C_{10}H_9O_4N$ =
 $OC \cdot C(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$
 $OC \cdot NH$

Verbindung $C_{24}H_{17}O_4N_3$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot N : C : C(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$, Hydrat des Tris-benzoylcyanids. B. Beim Lösen von Tris-benzoylcyanid (S. 567) in siedendem Eisessig oder besser bei Zugabe von konz. Salzsäure zu einer heißen Lösung von Tris-benzoylcyanid in Methyläthylketon (DIELS, STRAIN, *B.* 40, 1662). — Krystalle (aus Methyläthylketon). F: 185–186°. Leicht löslich in Chloroform, kaum in kaltem Alkohol und Methanol, löslich in heißem Aceton, Benzol und Methyläthylketon. — Gibt beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid unter Abspaltung von Benzoesäure je nach den Bedingungen die Verbindung $C_{10}H_9O_4N_3$ oder die Verbindung $C_{12}H_{11}O_4N_3$ (S. 631) (D., Str., *B.* 40, 1657, 1663). Liefert beim Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat α -Oxy- β,α' -bis-benzimino-trimethylenimin (S. 599) und Benzoesäure. — Färbt sich beim Übergießen mit Alkalien oberflächlich gelb. — $NH_2 \cdot C_{24}H_{19}O_4N_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Gibt beim Erhitzen auf 100° allmählich Ammoniak ab.

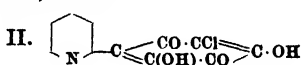
Verbindung $C_{10}H_9O_4N_3$. War vielleicht nicht ganz rein. — B. Aus dem Hydrat des Tris-benzoylcyanids (s. o.) beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid und Abdestillieren des überschüssigen Acetanhydrids unter vermindertem Druck (DIELS, STRAIN, *B.* 40, 1657, 1664). — Prismen (aus Alkohol oder Methyläthylketon). F: 153°. Leicht löslich in heißem Aceton und Eisessig, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther.

Verbindung $C_{15}H_{11}O_4N_3$. B. Aus dem Hydrat des Tris-benzoylcyanids (S. 630) oder aus α -Oxy- β , α' -bis-benzimino-trimethylenimin (S. 599) beim Kochen mit Acetanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid und mehrmaligen Abdampfen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (DIELS, STEIN, B. 40, 1657, 1663, 1665). — Nadeln (aus Methyläthylketon). F: 226° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, schwer in heißem Aceton. Löslich in heißer Salzsäure; wird bei kurzem Kochen mit konz. Salzsäure anscheinend zersetzt.

f) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-15}O_4N$.

3.5-Dioxy-2- α -pyridyl-chinon $C_{11}H_7O_4N$, Formel I.

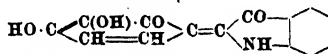
6-Chlor-3.5-dioxy-2- α -pyridyl-chinon $C_{11}H_6O_4NCl$, Formel II. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XX, S. 212.



g) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_4N$.

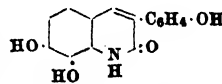
1. [3.4-Dioxy-benzol]-[indol-(2)]-indigo¹⁾

$C_{14}H_7O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Aus Pyrogallol und Istinchlorid in Benzol (FRIEDLAENDER, SCHULOFF, M. 29, 392). — Schwarzviolette Nadelchen (aus Alkohol); sublimiert beim Erhitzen in Nadelchen unter Entwicklung eines orangefarbenen Dampfes. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform mit rotvioletter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die beim Erwärmen in Kirschrot umschlägt. Die Lösungen in verd. Soda-Lösung und wenig verd. Natronlauge sind ebenfalls rotviolett und werden durch Zusatz von mehr Natronlauge hellbräunlichgelb. — Färbt chrom- und eisengebeizte Baumwolle blauviolett.

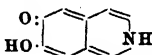


2. 7.8-Dioxy-2-oxo-3-[oxy-phenyl]-1.2-dihydro-chinolin, 7.8-Dioxy-3-[oxy-phenyl]-chinolon-(2)

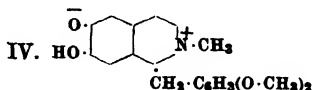
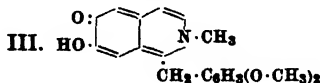
(7.8-Dioxy-3-[oxy-phenyl]-carbostyryl) $C_{15}H_{11}O_4N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.7.8-Trioxo-3-[oxy-phenyl]-chinolin, S. 219.



3. 7-Oxy-6-oxo-1-[3.4-dioxy-benzyl]-2.6-dihydro-isochinolin $C_{16}H_{13}O_4N$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Papaverolin, S. 220.



2-Methyl-7-oxy-6-oxo-1-[3.4-dimethoxy-benzyl]-2.6-dihydro-isochinolin, Anhydro-[2-methyl-6.7-dioxy-1-veratryl-isochinoliniumhydroxyd], Protopapaverin $C_{19}H_{19}O_4N$, Formel III bzw. IV, s. S. 223.



h) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_4N$.

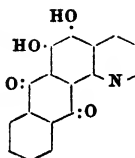
4.5-Dioxy-2-[4-oxy-phenyl]-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{17}H_{13}O_4N$ = OC—CH·CO·C₆H₅ bzw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-4.5-dioxy-2-[4-methoxy-phenyl]-3-benzoyl-pyrrolidin $C_{24}H_{19}O_4N$ = OC—CH·CO·C₆H₅ bzw. desmotrope Formen. B. Beim Erwärmen von Benzoyl-brenztraubensäure mit Anisaldehyd und Anilin in Alkohol (BOESCHE, B. 42, 4084). — Kristalle (aus Eisessig). F: 228°.

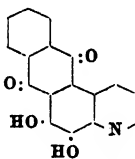
¹⁾ Zur Nomenklatur der Indigolde und Indolignone vgl. FRIEDLAENDER, B. 41, 773; 42, 1058.

i) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_4N$.1. Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{10}O_4N$.

1. **5.6-Dioxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':7.8-chinolin]**¹⁾, **3'.4'-Dioxy-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyridin]**¹⁾, **5.6-Dioxy-7.8-phthalyl-chinolin** („Alizarin- α -chinolin“) $C_{17}H_{10}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Amino-alizarin (Bd. XIV, S. 286) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Pikrinsäure, Nitrobenzol oder 4-Nitro-alizarin auf 100—120° (Höchstes Farb., D. R. P. 67470; *Frdl.* 8, 252). Bei langsamem Erhitzen von 4-Nitro-alizarin (Bd. VIII, S. 447) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 70—80° und anschließendem kurzem Erhitzen auf 110° (Hö. Fa.). — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub unter vermindertem Druck „ α -Anthrachinolin“ (Bd. XX, S. 506) (GRAEBE, POLLAK, *Ch. Z.* 19, 1229). — Findet in Form der Disulfid-Verbindung als Farbstoff unter dem Namen „Alizaringrün S“ Verwendung (Schultz, *Tab.* 7. Aufl., No. 1181).



2. **7.8-Dioxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':5.6-chinolin]**¹⁾, **3'.4'-Dioxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]**¹⁾, **7.8-Dioxy-5.6-phthalyl-chinolin**, **Alizarinblau** („Alizarin- β -chinolin“) $C_{17}H_{10}O_4N$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3-Nitro-alizarin (Bd. VIII, S. 447) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure (PEUD'HOMME, *Bl.* [2] 28, 62; BINDSCHIEDLER, BUSCH, *J.* 1878, 1191; BRUNCK, *B.* 11, 522; GRAEBE, *B.* 11, 1646; A. 201, 335; AUERBACH, *Soc.* 35, 800; Schultz, *Tab.* 7. Aufl., No. 1178). Beim Erhitzen von 3-Amino-alizarin (Bd. XIV, S. 285) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol (COLLIN, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 66 [1896], Résumé des séances et procès-verbaux, S. 117; SCHULTZ, *Die Chemie des Steinkohlenteers*, 3. Aufl., Bd. II [Braunschweig 1901], S. 276) oder Arsensäure auf ca. 110° (KNUFFEL, *B.* 29, 708; KN., D. R. P. 87334; C. 1896 II, 614; *Frdl.* 4, 1137). Alizarinblau entsteht auch bei der Kondensation von 3-Amino-alizarin mit Acrolein in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure bei 70—100° (ORTH, D. R. P. 62703; *Frdl.* 8, 247).



Bräunlichviolette, metallglänzende Nadeln (aus Benzol). F: 268—270° (AUERBACH, *Soc.* 35, 801), ca. 270° (GRAEBE, A. 201, 336). Sublimiert in Nadeln unter Entwicklung von orangefarbenem bis braunrotem Dampf (Gr.). Löslich in Amylalkohol und Eisessig (Au.); unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol, löslich in heißem Benzol; die Farbe der Lösungen ist violettrot (Gr.). Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von wenig Alkali blau, bei weiterem Zusatz grün und schließlich farblos unter Ausfällung der grünen Salze (Gr., A. 201, 337, 340). Löslich in wäßrigem oder alkoholischem Ammoniak mit blauer Farbe (Gr.); Absorptionsspektrum dieser Lösungen: VOGEL, *B.* 11, 1371. — Bei energischer Einw. von Salpetersäure oder von Permanganat in saurer oder alkal. Lösung entsteht vorwiegend Phthalsäure (GRAEBE, A. 201, 338). Phthalsäure bildet sich auch beim Erhitzen von Alizarinblau mit salpetriger Säure in Alkohol oder mit konz. Schwefelsäure auf 230° (AUERBACH, *Soc.* 35, 803). Alizarinblau wird durch Oxydationsmittel in neutraler oder saurer Lösung, z. B. durch Natriumhypochlorit in salzsaurer Lösung, durch Bromwasser, Salpetersäure oder Braunstein in konz. schwefelsaurer Lösung in Alizarinblauschönin (S. 573) übergeführt (BAYER & Co., D. R. P. 171836; C. 1906 II, 470; *Frdl.* 8, 339). Liefert bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat in Gegenwart von Ammoniak einen stickstoffhaltigen, grünblauen Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 79680; *Frdl.* 4, 306). Beim Erhitzen mit Zinkstaub bildet sich „ β -Anthrachinolin“ (Bd. XX, S. 506) (Gr., B. 11, 1647; A. 201, 339, 344). Gibt in alkal. Lösung mit Zinkstaub, $Na_2S_2O_4$ oder Glucose eine gelbbraune Küpe, aus der sich der Farbstoff an der Luft wieder ausscheidet; auch die beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehenden Reduktionsprodukte gehen an der Luft wieder in Alizarinblau über (Gr., A. 201, 339). Bei der Einw. von Chlor auf Alizarinblau in Nitrobenzol bilden sich farblose Blättchen, die aus Eisessig umkristallisiert bei 174° schmelzen (Au.). Bei Einw. von wasserfreier Salpeterschwefelsäure entsteht Nitroalizarinblau (grünlichblaues, schwer lösliches Pulver; löslich in Ammoniak mit grüner Farbe), das beim Behandeln mit alkal. Reduktionsmitteln Aminoalizarinblau (dunkelrotblau; sehr schwer löslich; löslich in Ammoniak mit blauer Farbe; färbt Baumwolle rotviolett) liefert (Höchstes Farb., D. R. P. 59190; *Frdl.* 8, 249). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (23%, SO_3 enthaltend) entsteht bei 50° ein Schwefelsäureester, der durch Säuren unter Rückbildung von Alizarinblau leicht verseift wird, bei 120—130° eine Alizarinblausulfonsäure (purpurrote Krystalle;

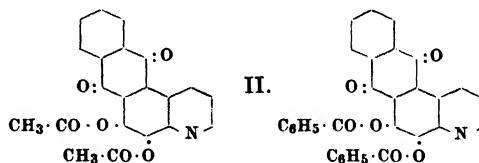
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

löslich in siedendem Wasser mit blaugrüner, in Salzsäure mit roter Farbe); bei Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure mit 70% Anhydridgehalt bei 50° entsteht ein braungelbes, krystallinisches Produkt, das durch Behandeln mit Alkalien oder Säuren in Alizarinblaugrün (Syst. No. 3382) übergeht (BASF, D. R. P. 46654; *Frdl.* 2, 111). Bei mehrtägiger Einw. von überschüssiger Schwefelsäure (80% SO_3 -Gehalt) auf Alizarinblau bei 30–40°, Lösen des Reaktionsprodukts in Alkalilauge und Kochen der angesäuerten Lösung entsteht 3'.4'.x'.x'.-Pentaoxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin] (S. 638) (SCHMIDT, GATTERMANN, *J. pr.* [2] 44, 104). Erhitzt man Alizarinblau mit konz. Schwefelsäure und krystallisierter Borsäure auf 260–270°, so erhält man ein Gemisch von Dioxyalizarinblau und Alizarinindigblau (S. 638) (BAYER & Co., D. R. P. 81961; *C.* 1895 II, 808; *Frdl.* 4, 275). Alizarinblau liefert beim Erhitzen mit Ammoniak (D: 0,93) auf 160° 4'(oder 3')-Amino-3'(oder 4')-oxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin] (Syst. No. 3428) (GRAEBE, A. 201, 342; GR., PHILIPS, A. 276, 24). Beim Erhitzen mit primären aromatischen Aminen in Gegenwart von Borsäure auf 130° entstehen blaugrüne Farbstoffe (B. & Co., D. R. P. 86539; *Frdl.* 4, 312), die durch konz. Schwefelsäure sulfuriert werden (B. & Co., D. R. P. 89862; *Frdl.* 4, 327). Gibt mit Formaldehyd, Acetaldehyd und anderen Aldehyden in stark saurer Lösung graue bis schwarze Farbstoffe (B. & Co., D. R. P. 159724; *C.* 1905 I, 1198; *Frdl.* 8, 337; vgl. a. Schultz, *Tab.* 7. Aufl., No. 1180).

Alizarinblau war der erste künstliche Küpenfarbstoff, als welcher er jedoch keine Bedeutung erlangt hat; wichtiger ist seine Verwendung zum Färben von chromgebeizter Baumwolle und Wolle in der Zeugdruckerei (Schultz, *Tab.* 7. Aufl., No. 1178; vgl. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 554). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (GRAEBE, A. 201, 337). — Silbersalz. Bläulichgrüner, flockiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (GR., A. 201, 341). — $\text{BaC}_{17}\text{H}_9\text{O}_4\text{N} + \text{BaO} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} (?)$. Grünlichblauer Niederschlag (GR.; vgl. AUERBACH, *Soc.* 35, 802). — $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$. Rote, mikroskopische Nadeln. Wird durch kaltes Wasser gespalten (GR.). — Sulfat. Rote Nadeln (aus verd. Schwefelsäure) (GR.). — Pikrat $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_4\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$. Dunkelorange rote Prismen (aus Benzol). F: 245°. Wird durch Wasser vollständig zerlegt (GR., A. 201, 340). — Acetat $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_4\text{N} + \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Blaue Blättchen (AUERBACH, *Soc.* 35, 801).

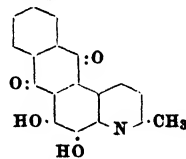
Verbindung $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_4\text{N} + 2\text{NaHSO}_3$. B. Bei längerer Einw. von Natriumdisulfit-Lösung auf Alizarinblau (BRUNCK, GRAEBE, B. 15, 1783; BASF, D. R. P. 17695, 23008; *Frdl.* 1, 168, 169; vgl. Schultz, *Tab.* 7. Aufl., No. 1179; FIERZ-DAVID, l. c., S. 555). — Rotbraune, mikroskopische Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Wird beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Alizarinblau gespalten. Kommt unter dem Namen „Alizarinblau S“ in den Handel und färbt Wolle, Seide und Baumwolle auf Chrombeize blau.

Diacetylderivat $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}$, Formel I. B. Beim Erhitzen von Alizarinblau mit Acetanhydrid auf 180° (AUERBACH, *Soc.* 35, 804). — Orangefarbene I. Nadeln. F: 224,5°. — Zersetzt sich teilweise beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig. — $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} (?)$. Orangefarbene Krystalle. F: 196°.



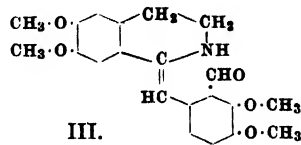
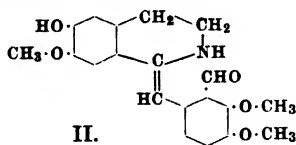
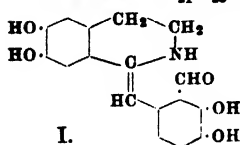
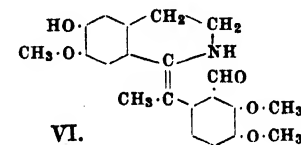
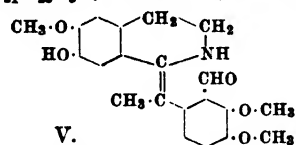
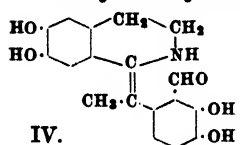
Dibenzoylderivat $\text{C}_{31}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, Formel II. B. Durch Erhitzen von Alizarinblau mit Benzoylchlorid (GRAEBE, A. 201, 342). — Rote Prismen mit grünem Metallreflex (aus Benzol). F: 244°. Unlöslich in Alkohol und Wasser, leicht löslich in Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. 7.8-Dioxy-1'.4'-dioxo-2-methyl-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':5.6-chinolin]¹⁾, 3'.4'-Dioxy-6-methyl-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]¹⁾, 7.8-Dioxy-2-methyl-5.6-phthalyl-chinolin, Methylalizarinblau $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 3-Amino-alizarin mit Acetaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Oxalsäure (ORTH, D. R. P. 62703; *Frdl.* 3, 247). — Dunkelblaues Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Bildet mit Säuren rotbraune, in heißem Wasser lösliche Salze, mit Alkalien blaue und grüne Salze. — Löst sich in alkal. Lösung mit Zinkstaub zu einer roten Lösung reduziert, aus der sich an der Luft der blaue Farbstoff wieder ausscheidet. — Färbt mit Chromoxyd oder Aluminiumoxyd gebeizte Wolle blau.



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

4. Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

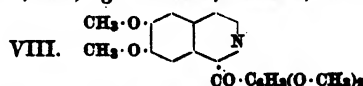
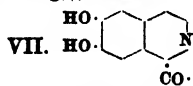
a) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-19}O_5N$.1. 6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin $C_{17}H_{15}O_5N$, Formel I.Jatrorrhizin $C_{20}H_{21}O_5N$, Formel II, s. S. 233.Palmatin $C_{31}H_{23}O_5N$, Formel III, s. S. 233.2. 6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy- α -methyl-2-formyl-benzal]-1.2.3.4-tetrahydro-iso-chinolin $C_{18}H_{17}O_5N$, Formel IV.Dehydroisocorybulbin $C_{31}H_{23}O_5N$, Formel V, s. S. 235.Dehydrocorybulbin $C_{31}H_{23}O_5N$, Formel VI, s. S. 234.Dehydrocorydalin $C_{33}H_{25}O_5N$ der nebenstehenden Formel s. S. 235.

Oxim $C_{33}H_{25}O_5N_2 = HNC_6H_4(O\cdot CH_3)_2:C(CH_3)_2\cdot C_6H_4(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:N\cdot OH$. B. Bildet sich bisweilen beim Stehenlassen von Dehydrocorydalin mit Hydroxylamin in alkoholisch-ätherischer Lösung (HAARS, *Ar.* 243, 171). — Hellgelbe bis orangefarbene, spröde Rhomboeder. F: 165° (Aufschäumen).

4-Dimethylamino-anil $C_{20}H_{23}O_4N_2 = HNC_6H_4(O\cdot CH_3)_2:C(CH_3)_2\cdot C_6H_4(O\cdot CH_3)_2\cdot CH:N\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. B. Aus Dehydrocorydalin und p-Amino-dimethylanilin in Äther (HAARS, *Ar.* 243, 172). — Gelbbraune Warzen. F: 120–130°.

b) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-21}O_5N$.6.7-Dioxy-1-[3.4-dioxy-benzoyl]-isochinolin $C_{18}H_{11}O_5N$, Formel VII.

6.7-Dimethoxy-1-[3.4-dimethoxy-benzoyl]-isochinolin, 6.7-Dimethoxy-1-veratroyl-isochinolin, Papaveraldin (Xanthalin) $C_{20}H_{15}O_5N$, Formel VIII. Zur Konstitution vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* 9, 355, 781. — V. Im Opium (entsteht vielleicht erst während der Aufarbeitung) (T. SMITH, H. SMITH, *B.* 26 Ref., 592; vgl. DOBSON, PERKIN, *Soc.* 99 [1911],



135). — B. Bei der Oxydation von Papaverin (S. 220) in stark verdünnter Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat in der Kälte (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 956; 7, 486) oder in Eisessig mit Natriumdichromat (PSCHOBE, *B.* 37, 1936). Beim Leiten von Sauerstoff durch eine heiße, alkoholisch-alkalische Lösung von Papaverinol (S. 232) (STUCHLIK, *M.* 21, 828).

Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 210° (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 958; PSCHOBE, *B.* 37, 1936). Unlöslich in Wasser und Alkalien, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, leichter in Benzol und besonders in Chloroform; leicht löslich mit gelber Farbe in heißem Eisessig und in nicht zu verd. Mineralsäuren; wird aus den sauren Lösungen durch viel Wasser ausgefällt (Go., *M.* 6, 958). — Wird bei der Oxydation ebenso abgebaut

wie Papaverin (Go., *M.* 7, 492). Gibt bei der Reduktion mit Zink + verd. Schwefelsäure (T. SMITH, H. SMITH, *B.* 26 Ref., 593) oder mit Zinkstaub + Eisessig (STUCHLIK, *M.* 21, 814) Papaverinol, mit Zink + Acetanhydrid Papaverin (Go., zitiert bei St.). Bei der elektrolitischen Reduktion in warmer, verdünnter Schwefelsäure entsteht Py-Tetrahydro-papaverin (S. 209) (FREUND, BECK, *B.* 37, 3321; vgl. PYMAN, *Soc.* 95, 1610). Die Einw. von siedender Salpetersäure (D: 1,4) führt zu Nitropapaveraldin (S. 636) (PSCHE, *B.* 37, 1936). Beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in Alkohol erhält man zwei stereoisomere Oxime (S. 636) (HIRSCH, *M.* 16, 829; vgl. Go., *M.* 7, 489). Bei kurzer Einw. von nicht ganz entwässertem, geschmolzenem Kaliumhydroxyd entstehen Veratrumsäure und 6,7-Dimethoxy-isochinolin (Go., *M.* 7, 493; 8, 524; 9, 343, 346, 778). Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Eisessig wird Papaveraldin-phenylhydrazon (S. 636) gebildet (Go., *M.* 6, 962). — Papaveraldin färbt sich beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure feurig gelbrot und löst sich langsam zu einer gelbroten Flüssigkeit, die beim Erwärmen allmählich dunkelviolett wird (Go., *M.* 6, 959).

$C_{20}H_{20}O_5N + HCl + 2\frac{1}{2}(?)H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Gibt beim Trocknen schon bei 100° Wasser und Chlorwasserstoff ab; auch beim Lösen in Wasser wird Säure abgespalten; löst sich unzersetzt in Alkohol und krystallisiert daraus wasserfrei (GOLDSCHMIEDT, *M.* 6, 960). — $C_{20}H_{20}O_5N + H_2SO_4$. Citronengelbe Nadeln. Krystallisiert manchmal mit H_2O . Wird durch Wasser zersetzt (Go., *M.* 6, 960). — $C_{20}H_{20}O_5N + HNO_3 + 2H_2O$. Citronengelbe Nadeln. Wird durch siedendes Wasser zersetzt (Go., *M.* 7, 488). — $2C_{20}H_{20}O_5N + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangerote Prismen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 210° (Go., *M.* 6, 961). — Pikrat $C_{20}H_{20}O_5N + C_6H_5O_7N_3$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. F: 208—209° (Go., *M.* 7, 488).

Papaveraldin-oxim $C_{20}H_{20}O_5N_2 = NC_6H_4(O\cdot CH_3)_2\cdot C(N\cdot OH)\cdot C_6H_5(O\cdot CH_3)_2$. Existiert in zwei stereoisomeren Formen. — B. Beide Formen entstehen beim Kochen von Papaveraldin mit salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat in Alkohol (HIRSCH, *M.* 16, 829; vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* 7, 489). Kocht man Papaveraldin mit salzsaurem Hydroxylamin in absol. Alkohol (ohne Zusatz von Natriumcarbonat) und zerlegt das entstandene Hydrochlorid mit Wasser, so erhält man das niedrigersmelzende Oxim; löst man das Hydrochlorid in verd. Salzsäure und zersetzt mit Natriumcarbonat, so bildet sich das höherschmelzende Oxim (H., *M.* 16, 830). Die niedrigersmelzende Form wird auch erhalten, wenn man eine Lösung von Papaverin-hydrochlorid mit Natriumnitrit behandelt, die salzsaure Lösung des Reaktionsprodukts mit Natronlauge übersättigt und in die alkal. Lösung CO_2 einleitet (PICTET, KRAMERS, *Arch. sci. phys. nat. Genève* [4] 15, 121; *C.* 1903 I, 844).

a) Niedrigersmelzende Form. Nadeln und Prismen. F: 235° (HIRSCH, *M.* 16, 831), 235—236° (PICTET, KRAMERS, *Arch. sci. phys. nat. Genève* [4] 15, 122). Geht durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol oder durch Behandeln mit Chlorwasserstoff in Eisessig + Acetanhydrid in die höherschmelzende Form über (H.). Wird durch Natriumamalgam in Alkohol + Eisessig zu Papaveraldylamin (Syst. No. 3426) reduziert (H.). Liefert durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser das Hydrochlorid der Verbindung $C_{20}H_{20}O_5N_2$ (s. u.). Wird in Lösung durch Eisenchlorid gelbrot gefärbt (H.).

Verbindung $C_{20}H_{20}O_5N_2$. B. s. oben. — Gelblich. F: 170° (HIRSCH, *M.* 16, 844). — $C_{20}H_{20}O_5N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 244° (Zers.). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,15) im Rohr auf 160° geringe Mengen Brenzcatechin.

b) Höherschmelzende Form. Prismen (aus Alkohol). F: 254° (HIRSCH, *M.* 16, 830), 252° (PICTET, KRAMERS, *Arch. sci. phys. nat. Genève* [4] 15, 122). Die Lösung wird durch Eisenchlorid gelbrot gefärbt (H.).

$C_{20}H_{20}O_5N_2 + HCl + 3H_2O$. B. Bei 5-stdg. Kochen beider Papaveraldinoxime mit 7%iger Salzsäure am Rückflußkühler (HIRSCH, *M.* 16, 839). Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt beim Erhitzen auf 130° Wasser und einen Teil des Chlorwasserstoffs ab. — $C_{20}H_{20}O_5N_2 + HCl + 10H_2O(?)$. B. Scheidet sich aus verd. (weniger als 10%igen) Lösungen des niedriger- oder höherschmelzenden Oxims in Salzsäure aus (H., *M.* 16, 832, 840). Farblose, mikroskopische Prismen. Sintert bei 90°, schmilzt bei 220—225° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Verliert schon beim Aufbewahren im Exsiccator neben Krystallwasser auch Chlorwasserstoff. Geht beim Erhitzen auf 110° in ein gelbliches Salz $C_{20}H_{20}O_5N_2 + HCl$ über, das bei 185—187° schmilzt. — $C_{20}H_{20}O_5N_2 + 2HCl + 4H_2O$. B. Bei längerem Erhitzen einer salzsauren Lösung des niedriger- oder höherschmelzenden Oxims in offener Schale (H., *M.* 16, 832, 837). Gelbe, quadratische Tafeln. Schmilzt bei 95°, zeigt bei 110° Gasentwicklung und Gelbfärbung, zersetzt sich bei 210°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt beim Erhitzen auf 110° ein intensiv gelbes Salz $C_{20}H_{20}O_5N_2 + HCl$, das bei 170° schmilzt

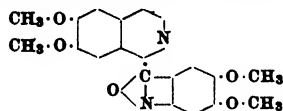
und sich bei 180° zersetzt. — $C_{30}H_{30}O_5N_2 + 2HCl + 12H_2O$. B. Scheidet sich aus konz. (mindestens 10% igen) Lösungen des niedriger- oder höherschmelzenden Oxims in Salzsäure aus (H., M. 16, 832, 834). Gelbe Nadeln. Schmilzt bei $80-86^\circ$ im Kristallwasser, zeigt bei 109° Gasentwicklung, erstarrt bei weiterem Erhitzen und schmilzt dann wieder bei 210° bis 230° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt schon beim Aufbewahren Wasser und Chlorwasserstoff ab. Geht beim Erhitzen auf 110° in ein farbloses Salz $C_{30}H_{30}O_5N_2 + HCl$ über, das bei 195° schmilzt und sich bei 210° braun färbt.

Papaveraldin-phenylhydrazon $C_{30}H_{30}O_5N_2 = NC_6H_5(O\cdot CH_2)_3\cdot C(N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_6H_5(O\cdot CH_2)_3$. B. Beim Erwärmen einer Lösung von Papaveraldin in Eisessig mit Phenylhydrazin (GOLDSCHMIEDT, M. 6, 962). — Rotgelbe, kugelige Aggregate (aus verd. Alkohol). F: $80-81^\circ$. Zersetzt sich bei höherem Erhitzen.

Papaveraldin-hydroxymethylat, N-Methyl-papaveraldiniumhydroxyd $C_{31}H_{33}O_6N = (HO)(CH_2)NC_6H_5(O\cdot CH_2)_3\cdot CO\cdot C_6H_5(O\cdot CH_2)_3$. — Jodid $C_{31}H_{33}O_6N\cdot I + 3H_2O$. B. Aus Papaveraldin und Methyljodid beim Erhitzen im Rohr auf 100° (GOLDSCHMIEDT, M. 7, 489) oder längerem Kochen am Rückflußkühler (Go., HÖNIGSCHMIDT, M. 24, 697 Anm. 3). Gelbe Prismen. Monoklin(?) (v. FOULLON, M. 7, 491; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 944). Erweicht bei 126° und schmilzt bei 136° unter Aufschäumen; verliert im Vakuum über Schwefelsäure $1H_2O$ (Go.). Wird durch kurzes Kochen mit $1\frac{1}{2}\%$ iger wäßriger Kalilauge unter Bildung von Veratrumsäure zersetzt (Go., Hö., M. 24, 697).

Papaveraldin-hydroxyäthylat, N-Äthyl-papaveraldiniumhydroxyd $C_{33}H_{35}O_6N = (HO)(C_2H_5)NC_6H_5(O\cdot CH_2)_3\cdot CO\cdot C_6H_5(O\cdot CH_2)_3$. — Bromid $C_{33}H_{35}O_6N\cdot Br + 3H_2O$. B. Aus Papaveraldin und Äthylbromid im Rohr bei 145° (GOLDSCHMIEDT, M. 7, 491). Prismen. Kristallographisches: v. FOULLON, M. 7, 492. Verliert das Kristallwasser im Vakuum über Schwefelsäure (Go.).

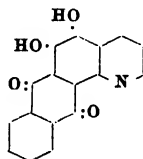
6.7-Dimethoxy-1-[6-nitro-3.4-dimethoxy-benzoyl]-isochinolin, Nitropapaveraldin $C_{30}H_{29}O_7N_2 = NC_6H_4(O\cdot CH_3)_3\cdot CO\cdot C_6H_3(NO_2)(O\cdot CH_3)_2$. B. Bei gelindem Kochen von Papaveraldin mit Salpetersäure (D: 1,4) (PSCHORR, B. 37, 1936). Beim Kochen einer Lösung von Nitropapaverin in Eisessig mit Natriumdichromat (P.). — Gelbliche Fäden (aus Alkohol), Prismen (aus Eisessig). F: $199-200^\circ$ (korr.). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür + Salzsäure entstehen Aminopapaveraldin $NC_6H_4(O\cdot CH_3)_3\cdot CO\cdot C_6H_4(NH_2)(O\cdot CH_3)_2$ (Syst. No. 3428) und „Anthraniopapaverin“ nebenstehender Formel (Syst. No. 4540). Bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung erhält man als Hauptprodukt Aminopapaveraldin.



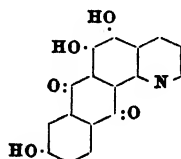
c) Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-25}O_5N$.

Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_9O_5N$.

1. **5.6.6'-Trioxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':7.8-chinolin]¹⁾, 3'.4'.7'-Trioxy-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyridin]¹⁾** („Flavopurpurin- α -chinolin“) $C_{17}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 4-Nitro-1.2.6-trioxy-anthrachinon mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 120° oder von 4-Amino-1.2.6-trioxy-anthrachinon mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol auf 110° (Höchstler Farb., D. R. P. 70665; Färl. 3, 253). — Grünlichschwarze Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). — Bildet mit Natronlauge Salze. Mit Ammoniak erhält man ein dunkelbräunlichrotes Produkt, mit Mineralsäuren rote Salze, die von Wasser hydrolysiert werden, mit Natriumsulfid eine in Wasser leicht lösliche Additionsverbindung. — Verwendung als Farbstoff: H. F.



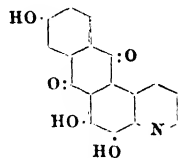
2. **5.6.7'-Trioxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':7.8-chinolin]¹⁾, 3'.4'.6'-Trioxy-[anthrachinono-1'.2':2.3-pyridin]¹⁾** („Anthrappurpurin- α -chinolin“) $C_{17}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 4-Nitro-1.2.7-trioxy-anthrachinon mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 120° oder von 4-Amino-1.2.7-trioxy-anthrachinon mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol auf 110° (Höchstler Farb., D. R. P. 70665; Färl. 3, 253). —



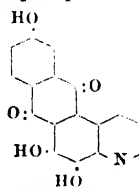
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1-3.

Bläulichschwarze Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). Fast unlöslich in Wasser. — Liefert mit Natriumdisulfit eine in Wasser leicht lösliche Verbindung. Gibt ein dunkelgrünblaues Ammoniumsalz und ein bläulichgrünes Natriumsalz. Die Salze sind auch in heißem Wasser schwer löslich. — Verwendung als Farbstoff: H. F.

3. **7.8.6'-Trioxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':5.6-chinolin]¹⁾, 3'.4'.6'-Trioxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]¹⁾** („Anthrappurpurin- β -chinolin“) $C_{17}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 3-Amino-1.2.7-trioxy-anthrachinon mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol auf 110° (Höchstler Farbw., D. R. P. 54624; *Frdl.* 2, 122). — Färbt Wolle und Baumwolle in bläulichen Tönen.

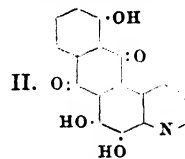
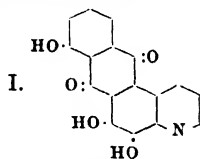


4. **7.8.7'-Trioxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':5.6-chinolin]¹⁾, 3'.4'.7'-Trioxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]¹⁾** („Flavopurpurin- β -chinolin“, Alizarinschwarz P) $C_{17}H_9O_5N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 3-Amino-1.2.6-trioxy-anthrachinon mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol auf 110° (Höchstler Farbw., D. R. P. 54624; *Frdl.* 2, 122). — Grünliche Nadeln (durch Sublimation). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. Leicht löslich in Natronlauge mit violetter Farbe. Liefert mit Säuren Salze, die durch Wasser hydrolysiert werden. — Gibt bei der Destillation mit Zinkstaub Anthraceno-2'.1':2.3-pyridin; beim Erwärmen mit Zinkstaub in alkal. Lösung erhält man eine Küpe. Flavopurpurin- β -chinolin vereinigt sich mit Natriumdisulfit zu einer in Wasser leicht löslichen Verbindung, aus der es durch Salzsäure oder Schwefelsäure wieder abgespalten wird. — Verwendung als Farbstoff: H. F.; *Schultz*, Tab. 7. Aufl., Bd. I, No. 1182.



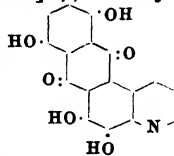
5. **7.8.5'(oder 7.8.8')-Trioxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':5.6-chinolin]¹⁾, 3'.4'.5'(oder 3'.4'.8')-Trioxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]¹⁾, Oxyalizarinblau** $C_{17}H_9O_5N$, Formel I oder II.

Zur Konstitution vgl. GRAEBE, PHILIPS, A. 276, 27. — B. Durch Erhitzen von Alizarinblaugrün (Syst. No. 3382) mit konz. Salzsäure auf 160—170° oder mit 78%iger Schwefelsäure auf 140—145° (SCHMIDT, GATTERMANN, *J. pr.* [2] 44, 106; BASF, D. R. P. 46654; *Frdl.* 2, 114, 115; GR., PH., A. 276, 26; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 556). — Kupferglänzende Blättchen (aus Nitrobenzol), blauviolette Nadeln (durch Sublimation). Leicht löslich in Nitrobenzol, ziemlich leicht in der Wärme in Benzol, Chloroform und Eisessig (GR., PH.). Löst sich in wäßr. Ammoniak auch beim Erwärmen nicht (GR., PH.). Löst sich beim Erwärmen in Alkalilauge mit blauer Farbe (GR., PH.); mit überschüssiger Alkalilauge erhält man Alkalisalze (SCH., GA.; GR., PH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett (SCH., GA.; GR., PH.). Absorptionsspektrum von Lösungen in alkoh. Ammoniak und in konz. Schwefelsäure: GR., PH. — $C_{17}H_9O_5N + H_2SO_4$. Rote Krystalle (SCH., GA.).



5. Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

7.8.5'.8'-Tetraoxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':5.6-chinolin]¹⁾, 3'.4'.5'.8'-Tetraoxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]¹⁾, Dioxyalizarinblau $C_{17}H_9O_6N$, s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 3-Nitro-1.2.5.8-tetraoxy-anthrachinon mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig und Erhitzen der entstandenen Aminoverbindung mit Glycerin und konz. Schwefelsäure auf 150° (KLIMONT, Diss. [Heidelberg 1891], S. 24; vgl. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 43, 241; SCH., GATTERMANN, *J. pr.* [2] 44, 103; BAYER & Co., D. R. P. 58480; *Frdl.* 3, 250). Bildet einen Bestandteil des aus Alizarinblaugrün erhältlichen Alizarinblaus (Syst. No. 3382), aus dem es auch bei aufeinanderfolgendem Erhitzen mit Schwefelsäure und Salzsäure entsteht (SCH., GA., *J. pr.* [2] 44, 109; GRAEBE, PHILIPS, A. 276, 28, 32). Neben Alizarinindigblau (S. 638) beim Erhitzen von Alizarinblau (S. 632) mit konz. Schwefelsäure und kristallisierter Borsäure auf 260—270° (BAYER & Co., D. R. P. 81961; C. 1895 II, 808; *Frdl.* 4, 275;



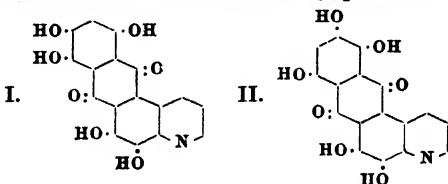
¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

vgl. a. GR., PH.; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 556). — Blaue Nadeln (aus Nitrobenzol oder durch Sublimation). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in heißem Chloroform, leichter in heißem Nitrobenzol (GR., PH.). Unlöslich in wäßr. Ammoniak, löst sich in Alkalilauge mit blauer Farbe, mit überschüssiger Alkalilauge erhält man blaue Alkalisalze (GR., PH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer (GR., PH.) oder grünlichblauer Farbe (SCH., GA.). Absorptionsspektrum der Lösung in konz. Schwefelsäure: GR., PH.; SCH., G. Oxydation mit Mangandioxyd in konz. Schwefelsäure bei 20–30°: BAYER & Co., D. R. P. 68113; *Frdl.* 3, 219; Überführung des Reaktionsprodukts in Farbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 71306; *Frdl.* 3, 232. — Sulfat. Dunkelrote Krystalle (GR., PH.).

6. Oxy-oxo-Verbindungen mit 7 Sauerstoffatomen.

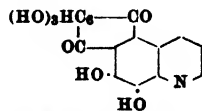
Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_6O_7N$.

1. **7.8.5'.6'.8' (oder 7.8.5'.7'.8')-Pentaoxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':5.6-chinolin]¹⁾, 3'.4'.5'.6'.8' (oder 3'.4'.5'.7'.8')-Pentaoxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]¹⁾, Alizarin-indigblau $C_{17}H_6O_7N$, Formel I oder II, s. auch No. 2. B. Neben Dioxyalizarinblau (S. 632) beim Erhitzen von Alizarinblau (S. 632) mit konz. Schwefelsäure und krystallisierter Borsäure auf 260–270° (BAYER & Co., D. R. P. 81961; C. 1895 II, 808; *Frdl.* 4, 275; vgl. a. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 556). Durch längeres Erhitzen von Alizarinblaugrün (Syst. No. 3382) mit konz. Schwefelsäure auf 200–210° (BASF, D. R. P. 47252; *Frdl.* 2, 117; SCHMIDT, GATTERMANN, *J. pr.* [2] 44, 109; GRAEBE, PHILIPS, A. 276, 29, 32; vgl. a. FIERZ-DAVID). — Blaue Krystalle (aus Nitrobenzol). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in siedendem Eisessig, leichter in siedendem Nitrobenzol; löst sich in wäßrigem und alkoholischem Ammoniak und in Alkalilauge mit blauer Farbe; mit überschüssiger Alkalilauge erhält man Fällungen der blauen Alkalisalze (GR., PH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; Absorptionsspektrum dieser Lösung: GR., PH. — Wird durch siedende verdünnte Salpetersäure zu Pyridin-dicarbonsäure-(2.3) oxydiert (GR., PH.). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 180–190° erhält man das Pentabenzoylderivat (s. u.) (GR., PH.). Überführung in andere Farbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 71306, 72204, 97637; *Frdl.* 3, 232, 240; 5, 291. — Verwendung als Farbstoff: Schultz, Tab. 7. Aufl., No. 1185.**



Pentabenzoylderivat $C_{45}H_{22}O_{12}N = NC_{17}H_6O_5(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_5$. B. s. im vorangehenden Artikel. — Wurde nicht ganz rein erhalten (GRAEBE, PHILIPS, A. 276, 31). — Rotbraune Flocken (aus Chloroform + Ligroin). F: 175°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und heißem Alkohol, sehr schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Alkalilauge Alizarinindigblau zurück.

2. **7.8.x'.x'.x'-Pentaoxy-1'.4'-dioxo-1'.4'-dihydro-[naphtho-2'.3':5.6-chinolin]¹⁾, 3'.4'.x'.x'.x'-Pentaoxy-[anthrachinono-2'.1':2.3-pyridin]¹⁾ $C_{17}H_6O_7N$, s. nebenstehende Formel, s. auch No. 1. B. Bei mehrtägiger Einw. von überschüssiger rauchender Schwefelsäure (80% SO_3 -Gehalt) auf Alizarinblau bei 30–40°, Lösen des Reaktionsprodukts in Alkalilauge und Kochen der angesäuerten Lösung (SCHMIDT, GATTERMANN, *J. pr.* [2] 44, 104). — Dunkelblaue Krystalle (aus Nitrobenzol). Sublimiert beim Erhitzen unter teilweiser Zersetzung in Form blauer Nadeln. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe; Absorptionsspektrum dieser Lösung: SCH., G. — Die Alkalisalze sind in überschüssiger Alkalilauge unlöslich.**



¹⁾ Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1–3.

Register für den einundzwanzigsten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

A.

- Acenaphthenindolindigo 550.
 Acet- s. auch Aceto- und Acetyl-.
 A etamino-äthylidenbernsteinsäureimid 559.
 — chinolinjodmethylat 304, 306.
 — phenylphthalimid 494, 495.
 — tetrahydronaphthoesäure, Lactam 318.
 Acetimino-äthylbernsteinsäureimid 559.
 — bisdibromacetoxyphenylacetylchinolin 622.
 Aceto- s. auch Acet- und Acetyl-.
 Acetoacetyl-chinolin 523.
 — pyridin 428, 429.
 — pyridinhydroxymethylat 430.
 Aceton-bisphthalimidoäthylmercaptol 470.
 — phthalylhydrazon 503.
 Acetonyl-chinolin 325.
 — mercaptodimethylpyridin 55.
 — mercaptolutidin 55.
 — naphthalimidin 530.
 — phthalimid 477.
 — pyridylcarbinol 578.
 Acetoxyacetyl-carbazol 128.
 — indol 72.
 Acetoxyäthyl-pyridon 577.
 — tetrahydrochinolin 64.
 Acetoxy-benzaldehydindogenid 593.
 — benzalindoxyl 593.
 — benzoessäuretropylester 23.
 — benzoyltropein 23.
 — bisacetoxyphenylphthalimidin 614.
 — carbostyryl 173.
 — chinolin 86, 93.
 — dioxindol 580.
 — indol 71.
 — isatin 449.
 — isocarbostryl 176.
 — maleinsäureanil 602.
 Acetoxymethyl-carbostryl 179.
 — phenylacridiniumhydroxyd 156.
 — phenylchinolin 141.
 — phthalimid 476.
 — pyridon 163.
 Acetoxy-naphthalsäureanil 612.
 — nitrophenylpyridyläthan 124.
 — oxindol 284.
 — phenacylphthalimid 480.
 — phenylacridin 155.
 — phenylchinolin 138.
 — phenylhydrazoncoindolenin 584.
 — phenylmaleinsäureimid 611.
 — phenylphthalimid 474.
 — phthalimidoacetophenon 480.
 — pyridin 46.
 — pyridon 161, 162.
 — succinimid 380.
 — trimethylbernsteinsäuretoluidid 602, Zeile 9 v. o.
 — trimethylbernsteinsäuretolylimid 602.
 — triphenylpyrrolon 595.
 Acetyl- s. auch Acet- und Aceto-.
 Acetylaminos- s. Acetamino-.
 Acetylanilino-camphersäureimid 421.
 — citraconimid 409.
 — naphthalimid 528.
 Acetyl-anthranil 282.
 — anthranilsäure, Lactam oder Azlacton 282.
 — apocinchen 148.
 — apomorphinmethylätherhydroxymethylat 189.
 — atropin 31.
 — benzoisatin 526.
 — bisphthalimidoacetylessigsäureäthylester 499.
 — bromacetyltetrahydrochinolin 296.
 — campheroylphenylhydrazin 421.
 Acetyl-camphoryloxim 419.
 — carbazol 342.
 — carbostyryl 589.
 — chinaldin 325, 326.
 — chinolon 589.
 — chloracetyltetrahydrochinolin 295.
 — chlorbromacetyltetrahydrochinolin 296.
 — citraconylnitrophenylhydrazin 409.
 — citraconylphenylhydrazin 409.
 — corybulbin 219.
 — diacetoxynaphthylendibenzylamin 195.
 — dibromnaphthostyryl 330.
 — dioxindol 579.
 — diphenimid 533.
 — diphenolisatin 619.
 — hydroisocarbostryl 290.
 — indol 316.
 — indoxyl 71, 72, 589.
 — isatin 447.
 Acetylisatin-dioxim 448.
 — methylphenylhydrazon 448.
 — phenylhydrazon 448, 584.
 — tolylhydrazon 448.
 Acetyl-lepidon 590.
 — malanil 600.
 — naphthalylphenylhydrazin 528.
 — naphthostyryl 329.
 — nitroanilinocitraconimid 409.
 — oxindol 284.
 Acetyloxy- s. auch Acetoxy-.
 Acetyl-oxidihydrophenanthranil 595.
 — phenanthranil 354.
 — phthalimid 481.
 — phthalimidin 287.
 — phthalimidoacetylessigsäureäthylester 491.
 — phthalylphenylendiamin 494, 495.
 — piperidon 238.
 — pyridin 279.
 — pyrrol 271.
 — pyrrolidon 237.

- Acetyl-pyrrolsulfonsäure 271.
 — skatol 317.
 — succinimid 378.
 — succinylhydroxylamin 380.
 — tetrahydronaphthostyryl 318.
 — trimethyläpfelsäure-tolyimid 602.
 — tropein 18.
 — tropinon 416.
 Acridin-aldehyd 348.
 — aldehydphenylhydrazon 348.
 Acridol 132, 335 Anm.
 Acridon 335.
 Acridyl-äthylalkohol 135.
 — propylalkohol 136.
 — trimethylenglykol 187.
 Acryloyltropein 19.
 Acrylsäuretropylester 19.
 Äpfelsäureditropylester 32.
 Äthenyl- s. Vinyl-.
- Äthoxyacetyltetrahydro-
 chinolin 65.
 Äthoxyäthyl-carbostyryl 586.
 — chinaldiniumhydroxyd 106.
 — chinoliniumhydroxyd 87, 95.
 — chinolon 586.
 — isochinolin 118.
 — isochinoliniumhydroxyd 102, 103.
 — oximinindolenin 583.
 — phenylchinolin 146.
 — phenyldihydroacridin 153.
 — tetrahydrochinolin 64.
 — tetrahydroisochinolin 66.
 Äthoxy-benzalpthalimidin 594.
 — benzolsulfonylpyrrolidin 1.
 — benzylchinoliniumhydroxyd 87.
 — bisäthoxyphenylpthalimidin 621.
 — carbostyryl 307.
 — chinaldin 104, 106.
 — chinolin 78, 83, 86, 93.
 — chinolinhydroxyäthylat s. Äthoxyäthylchinoliniumhydroxyd.
 — chinolinhydroxymethylat 79; s. auch Äthoxy-methylchinoliniumhydroxyd.
 — chinolon 307.
 — diäthyltetrahydrochinoliniumhydroxyd 65.
 — dihydrochinolin 74.
 — dimethylpyridin 52, 53.
 — indol 71.
 — isochinolin 102.
 — isopropylisochinolin 121.
 — kynurin 172.
 — lepidin 108.
- Äthoxylutidinhydroxy-methylat 54.
 Äthoxymethyl-carbostyryl 585.
 — chinolin 104, 106, 108.
 — chinoliniumhydroxyd 79, 87, 94.
 — chinolon 585.
 — indol 76.
 — isochinolin 113.
 — isochinoliniumhydroxyd 102.
 — oxindol 581.
 — oxindolschwefligsäure 170.
 — phenylchinolin 142, 144.
 — phenyldihydroacridin 153.
 — phthalimid 476.
 — tetrahydrochinolin 64.
 — tetrahydroisochinolin 66.
 — tolyldihydroacridin 155.
 Äthoxy-naphthylphthalimid 475.
 — oxomethyl-dihydro-öbramiden 599.
 Äthoxyphenyl-brenzweinsäureimid 385.
 — chinaldin 142.
 — chinolin 139.
 — citraconimid 408.
 — citraconisoimid 408.
 — isochinolin 140.
 — itaconimid 411.
 — maleinimid 400.
 — maleinisoimid 401.
 — maleinsäureimid 611.
 — phthalimid 474.
 — succinimid 377.
 Äthoxyphthalsäure-imidessigsäure 608.
 — imidpropionsäure 608.
 — methylimid 608.
 Äthoxy-phthalylalanin 608.
 — phthalylglycin 608.
 — propylisochinolin 120.
 — pyridin 44, 46, 49.
 — pyrrolon 162.
 — pyrrolon 575.
 — stilbazol 128.
 — stilbazolhydroxyäthylat 128.
 Äthoxytetrahydro-carbazol 121.
 — chinolin 63.
 — isochinolin 66.
 Äthoxytrimethylpyridiniumhydroxyd 54.
 Äthylacetyl-oxindol 292.
 — oxydihydrophenanthranil 595.
 — piperidin 244.
 — pyromekonaminsäure 577.
 — pyrrol 277.
 Äthyl-acridon 336.
 — äpfelsäureanil 601.
- Äthyläthoxyäthylpyridiniumhydroxyd 128.
 Äthylamino-hydrocarbostyryl 289.
 — oxindolsulfonsäure 439.
 Äthyl-anilinomethylisatin 447.
 — atropiniumhydroxyd 35.
 — benzalpthalimidin 350.
 — benzoacridon 357.
 — benzooxindolchinon 569.
 — benzylconhydriniumhydroxyd 6.
 — brenzweinsäureimid 384.
 — carbostyryl 115, 306.
 — carbostyrylimid 306.
 — chinolon 304, 306.
 — chinolonimid 304, 306.
 — chinolylsulfid 82, 99.
 — cinnamoylpyrrol 333.
 — conhydrin 6.
 — corydaldin 606.
 — diacetylpyrrol 424.
 — dibenzoacridon 365.
 — dibenzoylglutazin 560.
 — dibenzoyltartrimid 624.
 — dihydrocarbostyryl 295.
 — dioxindol 579.
 — dioxisopropylpyridin 168.
 Äthyl-diphenyl-benzalpyrrolon 367.
 — benzylpyrrolon 363.
 — pyridon 355.
 Äthyl-ditolyloxindol 361.
 Äthylen-bis(diphenylmaleinsäureimid 537.
 — bisoxytetrahydrochinolin 65.
 — diphthalimid 492.
 — disuccinimid 379.
 — pyridiniumhydroxyd 51.
 Äthyl-glutaconimid 406.
 — glutarimid 383.
 — glutarsäurenaphthylimid 390.
 — glutarsäuretolylimid 390.
 — hemipinimid 627.
 — homopapaveriniumhydroxyd 226.
 — homophthalimid 508.
 — homophthalsäureimid 181.
 — hydrocarbostyryl 289, 295.
 Äthyliden-phthalimidin 317.
 — phthalimidinessigsäure 317.
 Äthyl-imesatin 440.
 — isatin 446, 515.
 Äthylisatin-oxim 447.
 — oximäthyläther 446, 583.
 Äthyl-isocarbostyryl 117, 311.
 — isochinolin 311, 317.
 — isopapaverin 229.
 — kynurin 114, 304.
 — kynurinimid 304.
 — laurotetanin 215.
 — maleinimid 399.

Äthylmaleinsäureanil 412.
 Äthylmercapto-acridin 133.
 — benzylidihydrochinolin 75.
 — chinaldin 105.
 — chinolin 82, 99.
 — iminomethyliminophthalimidopropionsäure 490.
 — lepidin 108.
 — methylchinolin 105, 108.
 — tetramethyltetrahydro-pyridin 43.
 Äthyl-metahemipinimid 630.
 — methylechinolylsulfid 105, 108.
 — methylenphthalimidin 313.
 — naphthalimid 527.
 — norpapaveriniumhydroxyd 225.
 — norpapaveriniumphenolbetain 225.
 — oximinotriphenylpyrrolenin 366.
 — oxindol 283, 292.
 Äthyl-oxo-äthylpiperidin 3, 4, 12.
 — äthylpyridin 59.
 — dihydrophenanthranil 594.
 — phenyläthylpyridin 127.
 Äthyl-papaveraldinumhydroxyd 636.
 — papaveriniumhydroxyd 225.
 — papaveroliniumhydroxyd 225.
 — phenanthridon 340.
 — phthalimid 461.
 — phthalimidin 286, 295.
 Äthylphthalimido-carboxy-äthylidenisothioharnstoff 490.
 — carboxyvinylisothioharnstoff 490.
 — propylmalonsäurediäthylester 489.
 Äthyl-picolylalkin 58.
 — picolylcarbinol 58.
 — pipecolylalkin 12.
 — pipecolylcarbinol 3, 12.
 — piperidinaldehyd 241.
 — piperidinaldehyddiäthylacetal 241.
 — piperidon 243.
 — piperidyläthylalkohol 12.
 — piperidylalkin 5.
 — piperidylcarbinol 5, 6, 7.
 — pyridon 269.
 Äthylpyridyl-äthylalkohol 59.
 — alkin 56.
 — carbinol 56.
 — keton 280.
 — ketonphenylhydrazon 280.
 — ketonsulfophenylhydrazon 280.
 — ketoxim 280.
 — trimethylenglykol 168.

Äthyl-pyromekonaminsäure 405.
 — pyrrolidon 237.
 — pyrrolketon 276.
 — selenolutidon 276.
 — succinimid 373, 575.
 — tartrimid 624, 625.
 — tetrahydropapaverin 211.
 Äthyltetrahydropyridinaldehyd 256.
 — aldehydnitrophenylhydrazon 257.
 — aldoxim 257.
 Äthylthio- s. auch Äthylmercapto-.
 Äthyl-thiolutidon 276.
 — tolyläthylidensuccinimid 415.
 — triacetonamin 250.
 — trichloroxypropylpyridin 59.
 — triphenylpyrrolon 362.
 — tropiniumhydroxyd 35.
 — vinylacetonalalkamin, Mandelsäureester 11.
 Aldehydo- s. Formyl-.
 Alizarin-blau 632.
 — blau S 633.
 — blanchinon 573.
 — chinolin 632.
 — grün S 632.
 — indigblau 638.
 — schwarz P 637.
 Allylmercapto-chinolinhydroxymethylat 82.
 — methylchinoliniumhydroxyd 82.
 Allyl-phthalimid 464.
 — succinimid 374.
 Allylthio- s. Allylmercapto-.
 Allyl-triacetonamin 250.
 — triphenylpyrrolon 362.
 — tropiniumhydroxyd 36.
 Amasatin 442.
 Amidoisatin 437.
 Aminoäthyliden-acetylcapronsäure, Lactam 416.
 — bernsteinsäureimid 559.
 Aminoäthyl-isopropylcyclopropanessigsäure, Lactam 265.
 — maleinsäureimid 559.
 Amino-alizarinblau 632.
 — anilinomenthadienon XV.
 — anthronylidenessigsäure, Lactam bzw. Lactim 596.
 — benzylphthalimidin 287.
 — campholsäure, Lactam 266.
 — caprinsäure, Lactam 253.
 — carbostyryl 307.
 Aminochinolin-hydroxymethylat 304, 305.
 — jodäthylat 304, 306.
 Amino-chinolon 307.
 — chlormaleinsäureimid 554.

Amino-citraconsäureimid 556.
 — cyclopentanisobuttersäure, Lactam 264.
 Aminodihydro-campholensäure, Lactam 265.
 — campholytsäure, Lactam 264.
 — fencholensäure, Lactam 266.
 Amino-formylmethylatropiniumhydroxyd 37.
 — hemipinimid 628.
 — hydrocarbostyryl 289.
 — isatin s. Amidoisatin.
 — isopropylcyclopentanecarbonsäure, Lactam 264.
 — lauronsäure, Lactam 264.
 — menthencarbonsäure, Lactam 278.
 — menthenylessigsäure, Lactam 278.
 Aminomethyl-anthronylidenessigsäure, Lactam bzw. Lactim 597.
 — cyclohexencarbonsäure, Lactam 277.
 — cyclopentanisobuttersäure, Lactam 266.
 — isopropylcyclopropanpropionsäure, Lactam 265.
 — phenylphthalimid 495.
 — phenylsuccinimid 380.
 Amino-naphthochinoncarbon-säure, Lactam 568.
 — naphthoesäure, Lactam 328.
 — nitrophenylpropionsäure, Lactam 288.
 — phenanthrencarbonsäure, Lactam 354.
 Aminophenyl-buttersäure, Lactam 292.
 — essigsäuretripylester 32.
 — imesatin 441.
 — isocarbostyryl 349.
 — isochinolon 349.
 — maleinsäureimid 566.
 — phthalimid 493, 494.
 — pyrocinchonimid 413.
 — sebacinimid 398.
 — succinimid 379.
 Aminophthalimid 502.
 Aminophthalimido-buttersäure 498.
 — dimethoxydiphenyl 498.
 — diphenyl 497.
 — naphthalin 496.
 Aminotolyl-isocarbostyryl 351.
 — isochinolon 351.
 Aminotrimethylcyclopentanecarbonsäure, Lactam 264.
 — essigsäure, Lactam 265.
 Amisatin 437.
 Amylkynurin 122.

- Amylphthalimid 463.
 Anhalamin 199.
 Anhalonidin 200.
 Anhydro-benzoflavohydroxy-
 methylat 598.
 — berberilsäure 627.
 Anhydroberberilsäure-amid
 628.
 — anilid 628.
 — chlorid 628.
 — methylester 628.
 Anhydrodioxymethylveratryl-
 isochinoliniumhydroxyd
 223.
 Anhydrooxy-benzoacridin-
 hydroxymethylat 152.
 — benzylchinoliniumhydr-
 oxyd 87.
 — methoxyäthylveratryliso-
 chinoliniumhydroxyd
 225.
 — methoxymethylveratryl-
 isochinoliniumhydroxyd
 224.
 — methylchinoliniumhydr-
 oxyd 86; s. auch 94.
 Anhydropulegonhydroxyl-
 amin 265; Oxim 265;
 Semicarbazon 265.
 Anilino-acridinchlormethylat
 336.
 — äthylmaleinsäureanil 559.
 — äthylphthalamidsäure 491.
 — äthylphthalimid 491.
 — amylphthalimid 493.
 — bisäthoxyphenylphthal-
 imidin 621.
 — bismethoxyphenylphthal-
 imidin 621.
 — bisoxyphenylphthalimidin
 621.
 — bromcitronsäureimid
 410.
 — brommaleinsäureanil 555.
 — bromnaphthalsäureimid
 529.
 — butyldiphenylpyrrolon
 353, 354.
 — camphersäureimid 420.
 — chinolinhalogenmethylat
 305.
 — chlormaleinsäureanil 555.
 — chlormaleinsäureimid 555.
 — chlormaleinsäuretolylimid
 555.
 — citraconimid 409.
 — citraconsäureanil 557.
 — citradibrombrenzwein-
 säureimid 385.
 Anilindimethyl-bernstein-
 säureimid 387.
 — phenylpropionsäure, Lac-
 tam 295.
 Anilino-dimethylpyridinhydr-
 oxymethylat 275.
 — diphenimid 533.
 — diphenylphthalimidin 360.
 — diphenylpyrrolon 351.
 Anilinoformyl-oxypenta-
 methylpiperidin 13.
 — papaverinol 233.
 — tropein 22.
 Anilino-lutidinhydroxy-
 methylat 275.
 — maleinimid 401.
 — maleinsäureanil 554.
 — maleinsäureimid 553.
 — malonimid 368.
 — methylenotropinon 415.
 — naphthalimid 528.
 — oxynaphthalsäureimid 612.
 — phenylphthalimid 495.
 — phthalimid 502.
 Anilinophthalimido-äthan
 491.
 — methan 477.
 — pentan 493.
 — propan 492.
 Anilino-propylphthalimid 492.
 — pyridinchlormethylat 269,
 270.
 — pyrocinchonimid 413.
 — succinimid 381.
 — tetrachlornaphthalsäure-
 imid 528.
 — tetramethylbernstein-
 säureimid 398.
 — thioformylanhydro-
 pulegonhydroxylamin
 265.
 — trijodnaphthalsäureimid
 529.
 Anilinotriphenyl-butylen-
 carbonsäure, Lactam 363.
 — propionsäure, Lactam 360.
 — pyrrolon 363.
 Anilinotruxinsäureimid 539.
 Anisalchinaldin 149.
 Anisaldehydisoindogenid 594.
 Anisaloindol 594.
 Anisadiacetonamin 583.
 Anisaidino-äthylphthalimid
 492.
 — phthalimidoäthan 492.
 Anisolisatin 619.
 Anisyl-isochinolin 144.
 — tetrahydrochinaldin 132.
 Anthracenindol-indigo 551.
 — indolignon 551.
 Anthrachinolinchinon 541,
 542.
 Anthrachinonochinolin 541,
 542.
 Anthrachinonopyridin 541,
 542.
 Anthranil 282.
 Anthranilsäure, Lactam 282.
 Anthra-purpurinchinolin 636,
 637.
 — pyridinchinon 531.
 — pyridon 596.
 Apoeatropin 20.
 Apocinen 192.
 Apocinchen 147.
 Apocinchen-äthyläther 148.
 — methyläther 147.
 Apocorydalin 216.
 Apomorphin 187.
 Apomorphin-dimethyläther
 188.
 — dimethylätherhydroxy-
 methylat 189.
 — hydroxymethylat 189.
 — methyläther 188.
 — methylätherhydroxy-
 methylat 189.
 Arecaidinaldehyd 256.
 Arecain 385.
 Atroglycerinsäuretropylester
 31.
 Atrolactinsäuretropylester 24.
 Atropamin 20.
 Atropasäuretropylester 20;
 dimerer 21.
 Atropin 27.
 Atropin-hydroxyäthylat 35.
 — hydroxybenzylat 36.
 — hydroxymethylat 34.
 Atropoyltropein 20;
 dimeres 21.
 Atroxindol 290.
 Aza (Präfix) 301 Anm. 2.
 Azophenylindol 347.

B.

- Belladonnin 21.
 Benz- s. auch Benzo-.
 Benzalamino-phenylisocarbo-
 styryl 349.
 — phenylisochinolon 349.
 — phthalimid 503.
 Benzalanhydro-pulegonhydro-
 oxylamin 328.
 Benzaldehyd-bisphthalimido-
 äthylmercaptopal 471.
 — indogenid 349.
 — isoindogenid 349.
 — phthalylhydrazon 503.
 Benzal-diacetonalkamin 68.
 — diacetonamin 299.
 — diacetonaminoxim 300.
 — diphenylmaleimidin 366.
 — glutarsäureanil 521.
 — homophthalsäureäthyl-
 imid 538.
 — homophthalsäureimid 538.
 — indoxyl 349.
 — oxindol 349.
 — phthalidylidenhydrazin
 503.

- Benzal-phthalimidin 350.
 — vinylacetonamin 321.
 Benzamino-amyolphthalimid 493.
 — chinolinchlormethylat 306.
 — chinolinsulfomethylat 306.
 — phthalimidopentan 493.
 Benzanthronechinolin 364, 365.
 Benzanthronepyridin 364, 365.
 Benzazil 530.
 Benzilsäuretropylester 31.
 Benzo-acridol 151, 152, 357, 358.
 — acridon 357, 358.
 — acridonchinon 570.
 — carbazolchinon 540.
 — chinolinchinon 531.
 — chinoly lindandion 551.
 Benzochinon- s. Chinon-.
 Benzoesäure-pseudotropyl-ester 39.
 — tropylester 19.
 Benzoflavol 194.
 Benzoflavolhydroxymethylat 194; Anhydrobase 194.
 Benzoisatin 524, 525.
 Benzoisatin-anil 524, 525.
 — naphthylhydrazon 526.
 — naphthylimid 524, 526.
 — oxim 525, 526.
 — phenylhydrazon 525, 526.
 Benzoisochinolinchinon 531.
 Benzolazo-acridylmethan 348.
 — dimethylpyrrol 273, 274.
 — homophthalsäureäthyl-imid 566.
 — methylinol 312.
 — methylketol 312.
 — methylphenylpyrrol 324.
 — phenylindol 346.
 — phenylpyrrol 322.
 — pyrrol 267.
 Benzolsulfonsäureazophenyl-indol 347.
 — pyrrol 322.
 Benzolsulfonfyl-anhydropule-gonhydroxylamin 265.
 — succinimid 380.
 Benzo-oxindol 331, 332.
 — phenanthridon 358.
 Benzophenondicarbonsäure-imid 569.
 Benzoyl-äthoxyphenylmalein-säureimid 611.
 — anhalamin 199.
 — anhalonidin 201.
 — anilinsonaphthalimid 528.
 — anilinophthalimid 503.
 — anthranil 282.
 — anthranilsäure, Lactam oder Azlacton 282.
 — apomorphinmethyläther 189.
 — atropin 31.
 — benzaldiacetonalkamin 68.
 Benzoyl-benzochinolin 361.
 — camphoryloxim 420.
 — carbostyryl 595.
 — chinolin 355.
 — chinolon 595.
 — chinolylsulfid 99.
 — dehydrocorybulbin 234.
 — dibenzoyloxynaphthylens-dibenzylamin 195.
 — dioxindol 579.
 — dithiocarbamidsäure-phthalimidoäthylester 471.
 Benzoylen-acridin 364.
 — benzochinolin 364, 365.
 — carbostyryl 596.
 — chinaldin 358.
 — chinolin 356, 357.
 — chinolon 596.
 — dihydroacridin 361.
 — isocarbostyryl 540.
 — isochinolon 540.
 — pyridin 334, 335.
 Benzoyl-granatoninoxim-benzoat 262.
 — hydroisocarbostyryl 290.
 — hyoscyamin 27.
 — indoxyl 71, 73.
 — isatin 448.
 — isovalerdiacetonalkamin 14.
 — laurotetanin 215.
 — lepidon 596.
 Benzoylmercapto-acridin 133.
 — chinolin 99.
 Benzoyl-naphthalindicarbon-säureimid 570.
 — naphthalylphenylhydrazin 528.
 — naphthochinolin 361.
 — naphthostyryl 329.
 — norpseudotropin 40.
 — nortropin 37.
 — nortropinon 260.
 — oktahydrocarbostyryl 263.
 — oximinotriphenylpyrrol-lenin 366.
 Benzoyloxy-acridon 591.
 — äthylpyridin 51.
 — benzoyloxyphenylphthalimidin 593.
 — chinaldin 104.
 — chinolin 86, 91, 93.
 — dimethylisobutylpiperidin 14.
 — dimethylphenylpiperidin 68.
 — dioxindol 580.
 — hydrindylpyridin 130.
 — indol 71.
 — methylcarbostyryl 179.
 Benzoyloxymethyl-chinaldinumhydroxyd 105.
 — chinolin 104.
 — phenylchinolin 142.
 Benzoyloxynitrophenyl-methylpyridyläthan 126.
 — pyridyläthan 125.
 Benzoyloxy-oxindol 284.
 — oxojulolin 590.
 — pentamethylpiperidin 13.
 Benzoyloxyphenyl-benzoyloxyphenylphthalimidin 598.
 — chinaldin 142.
 — phthalimid 474.
 — pyridyläthylen 129.
 — succinimid 377.
 Benzoyloxy-pyridylhydrinden 130.
 Benzoyloxytetramethyl-piperidin 10, 12.
 — piperidon 251.
 — pyrrolidin 11.
 Benzoyloxy-trimethyldiäthyl-piperidin 14.
 — trimethylen carbostyryl 590.
 — trimethylen chinolon 590.
 — trimethylpiperidin 9.
 — triphenylpyrrolon 595.
 — tropenhydroxymethylat 43.
 Benzoyl-papaverinol 232.
 — pavin 213.
 — pellotin 201.
 — phenylsuccinimid 377.
 — phthalimid 481.
 — phthalylcadaverin 493.
 — phthalylphenylhydrazin 503.
 — piperidon 238.
 — pseudotropein 39.
 — pseudotropeinhydroxymethylat 40.
 — pseudotropigenin 40.
 — pyridin 330, 331.
 — pyridon 590.
 — pyridonbenzimid 269.
 — pyrrol 324.
 — succinimid 378.
 — tetrahydro-papaverin 212.
 — tetrahydropyridinaldehyd 257.
 — triacetonalkamin 12.
 — triacetonhydroxylamin 251.
 — tropein 19.
 — tropigenin 37.
 — vinylacetonalkamin 9.
 Benzyl-anthranil 282.
 — anthranilsäure, Lactam 282.
 — atropiniumhydroxyd 36.
 — benzoacridon 358.
 — benzo-oxindolchinon 569.
 — benzoylmalimid 600, 601.
 — benzweinsäureimid 384.
 — chinolylsulfid 99.
 — chinolyltrimethylenglykol 192.

- Benzyl-diacetylpyrrol 424.
 — diphenylmaleimidin 363.
 — hemipinimid 627.
 — homophthalimid 508.
 — homophthalsäureimid 191.
 Benzyliden- s. Benzal-
 Benzyl-indoxylbenzyläther 72.
 — isatin 447.
 — isopapaverin 229.
 — maleinimid 400.
 — malimid 600, 601.
 Benzylmercapto-acridin 133.
 — chinolin 99.
 Benzyl-mesotartrimid 626.
 — methahemipinimid 630.
 — methylenphthalimidin 313.
 — naphthalimid 527.
 — naphthalindicarbonsäure-
 imid 545.
 — naphthalsäureimid 545.
 Benzyl-oxy-benzylindol 72.
 — bisbenzyl-oxyphenyl-
 phthalimidin 621.
 — methylphenyldihydro-
 acridin 153.
 Benzyl-papaveriniumhydr-
 oxyd 226.
 — papaveroliniumhydroxyd
 226.
 — phenanthridon 340.
 — phenylphthalimid 469.
 — phthalimid 467.
 — phthalimidin 343.
 — pipecolylcarbinol 3.
 — piperidon 297.
 — pyridon 269.
 — selenacridin 134.
 — succinimid 375.
 — tartrimid 625.
 — triacetonamin 250.
 — tropiniumhydroxyd 36.
 Berilsäure 628.
 Bernsteinsäure-ditropylester
 21.
 — imid 369.
 Bi- s. Bis- und Di-
 Bis- s. auch Di-
 Bisacetoxyphenyl-acetyloxin-
 d 619.
 — phthalimidin 592, 620.
 Bisacetyloximino-piperidin
 383.
 — pyrrolidin 373.
 Bisacridyldiphenyläther 156;
 Bishydroxyäthylat 157.
 Bisäthoxyphenyl-phthalimi-
 din 592.
 — pyrrol 191.
 Bis-äthylaminoäthylloxindol
 446.
 — äthylanilinooxindol 442.
 — äthyliminopiperidin 382.
 Bisäthylmercapto-propyl-
 phthalimid 478.
 — trimethylpiperidin 247.
 Bisäthylsulfon-propylphthal-
 imid 478.
 — trimethylpiperidin 247.
 Bisbenzolzotropinon 563.
 Bisbenzoyloximino-piperidin
 383.
 — pyrrolidin 373.
 — tropinon 562.
 Bis-benzoyloxyphenylphthal-
 imidin 593.
 — benzyldihydrochinoly-
 sulfid 75.
 — benzylmercaptopropyl-
 phthalimid 478.
 — benzyloxyphenylphthal-
 imidin 592.
 — benzylsulfonpropylphthal-
 imid 478.
 — bromchinolydisulfid 100.
 — bromnitrooxyphenyl-
 phthalimidinimid 622.
 Bisdibromacetoxyphenylace-
 tyl-phthalimidin 622.
 — phthalimidinacetimid 622.
 Bisdibromoxyphenyl-phthal-
 imidin 621.
 — phthalimidinimid 621.
 Bisdimethyl-aminophenyl-
 benzooxindol 525.
 — dihydroacridyläther 130.
 — pyridydisulfid 55.
 — pyridylsulfid 55.
 — pyridylsulfon 55.
 Bis-dioxy-pyridyläther 197.
 — diphenylhydrazonobern-
 steinsäureimid 571.
 Bisisoamyl-mercaptopropyl-
 phthalimid 478.
 — sulfonpropylphthalimid
 478.
 Bismethoxyphenyl-oxindol
 619.
 — phthalimidin 592.
 — pyrrol 191.
 Bismethoxystyrylpyridin 194.
 Bismethyl-chinolydisulfid
 108, 111.
 — iminopyrrolidin 372.
 Bisoxyläthylpyridin 168.
 Bisoxymethyl-benzyl-
 chinaldin 192.
 — chinaldin 181.
 — lepidin 181.
 — picolin 166.
 Bisoxymethyl-acetyloxindol
 619.
 — benzooxindol 525.
 — oxindol 618.
 — phthalimidin 592, 619.
 — phthalimidinimid 620.
 Bisphenyl-hydrazinomalein-
 säureimid 402.
 — hydrazonobernsteinsäure-
 imid 402.
 — indoleninyldenhydrazin
 347.
 — mercaptopropyl-
 phthalimid 478.
 — mercaptotrimethyl-
 piperidin 247.
 — pyrroleninyldenhydr-
 azinodiphenyl 322.
 — sulfonpropylphthalimid
 478.
 Bisphthalimidoäthyl-äther
 470.
 — anilin 492.
 — disulfid 471.
 Bisphthalimidoäthylmer-
 capto-methan 470.
 — propan 470.
 — toluol 471.
 Bisphthalimidoäthyl-sulfid
 471.
 — sulfon 471.
 — sulfonpropan 470.
 — sulfoxyd 471.
 — toluidin 492.
 Bisphthalimidoamyl-disulfid
 473.
 — sulfid 473.
 Bisphthalimido-benzylsulfid
 475.
 — isopropyl-disulfid 472.
 Bisphthalinidomethyl-äther
 476.
 — anilin 476.
 — phenol 498.
 Bisphthalimidophenyläthan
 497.
 Bisphthalimidopropyl-anilin
 493.
 — disulfid 473.
 — malonsäurediäthylester
 499.
 — sulfid 472.
 — sulfon 472.
 — sulfoxyd 472.
 — toluidin 493.
 Bisphthalylglycoylacetessig-
 säureäthylester 499.
 Bispyrroleninyldenhydr-
 azino-dimethyldiphenyl
 268.
 — diphenyl 267.
 Boldin 214.
 Brenzweinsäure-anil 384.
 — imid 384.
 — nitroanil 384.
 — tolylimid 384.
 Bromacetyl-isatin 455.
 — isatinphenylhydrazon 455.
 — isatinsäure 455.

- Brom-acetylpyrrol 272.
 — acridon 337.
 Bromäthoxyäthyl-carbostyryl 587.
 — chinoliniumhydroxyd 89.
 — chinolon 587.
 — tetrahydrochinolin 66.
 Bromäthoxy-chinolin 89, 96.
 — methylcarbostyryl 586.
 — methylchinoliniumhydroxyd 89.
 — methylchinolon 586.
 — oxindolenin 584.
 — phenylphthalimid 474.
 — phenylsuccinimid 377.
 — tetrahydrochinolin 65.
 Bromäthyl-aminooxindolsulfonsäure 454.
 — carbostyryl 308.
 — chinolon 308.
 — isatin 584.
 — isatoid 584.
 — phthalimid 461.
 — phthalimidoäthylsulfid 470.
 — succinimid 373.
 — triphenylpyrrolon 363.
 — tropiniumhydroxyd 35.
 Brom-aminonaphthoesäure, Lactam 330.
 — amylphthalimid 463.
 Bromanilino-camphersäureimid 421.
 — maleinsäureanil 555.
 — phthalimid 502.
 Bromanthrapyridon 597.
 Bromapocampfersäure-anil 416.
 — tolylimid 416.
 Brom-apocinehen 148.
 — benzalphthalimidin 350.
 — benzanthronchinolin 365.
 — benzoylencarbostyryl 597.
 — benzoylmercaptchinolin 99.
 — benzoyloxytetramethylpiperidon 575.
 Brombenzoyl-papaverinol 232.
 — tetrahydropapaverin 212.
 Brombenzyl-isopapaverin 230.
 — papaveriniumhydroxyd 228.
 Brom-bernsteinsäureimid 381.
 — bisoxyphenyloxindol 619.
 — butylphthalimid 463.
 — campherhydroximsäureanhydrid 422, 423.
 Bromcampheroyl-hydroxylamin 422, 423.
 — phenylhydrazin 421.
 Brom-campfersäureanhydrid, Oxim 422, 423.
 — camphoryloxim 422, 423.
 — carbostyryl 80.
 — carbostyrylmethyläther 80.
 Bromchinolinaldehyd 323.
 Bromchinolyl-indandion 544.
 — perinaphthindandion 552.
 — propylalkohol 119.
 Brom-chinonaphthalon 552.
 — chinophthalon 544.
 Bromcitraconsäure-anil 410.
 — bromanil 410.
 — bromnaphthylimid 410.
 — dimethylaminoanil 410.
 — imid 410.
 — naphthylimid 410.
 — tolylimid 410.
 Brom-citraconylphenylhydrazin 410.
 — dihydroscopolin 160.
 Bromdimethoxy-acetoxyisoindolenin 202.
 — phthalimidin 605.
 — phthalsäureimid 628.
 Bromdimethyl-bromisopropylpyrrolidon 251.
 — chinolon 315.
 — pyridon 52, 54.
 Brom-dioxindol 581.
 — dioxindolsulfonsäure 453.
 Bromdioxo-anilinophenylpyrrolin 555.
 — hydrindylchinolin 544.
 — hydrindylpyridin 532.
 — methyltetrahydropyridin 405.
 — phenyliminophenylpyrrolidin 555.
 Bromdioxy-methylpyridin 163.
 — tropan 160.
 Brom-diphenolisatin 619.
 — dipiperidinooxindol 454.
 — ditolyloxindol 361.
 — hemipinsäureimid 628.
 — hydratropoyltropein 20.
 — hydrocarbostyryl 289.
 — imesatin 453.
 — isatin 453.
 Bromisatin-äthylimid 453.
 — bromoxyaminocarboxybenzylimid 454.
 — chlorid 302.
 — imid 453.
 — oxim 454.
 — oximbenzyläther 454.
 — phenylhydrazon 454.
 Bromisobutyl-isatin 584.
 — isatoid 584.
 — oxyoxindolenin 584.
 Bromisonitrocampfer 422.
 Brommaleinsäure-anil 404.
 — imid 403.
 — tolylimid 404.
 Brommercaptchinolin 82, 99.
 Brommethoxy-chinolin 80, 89, 96, 97.
 — methylcarbostyryl 586, 588.
 Brommethoxy-methylchinoliniumhydroxyd 89, 96, 97.
 — methylchinolon 586, 588.
 — oxindolenin 584.
 — phenylsuccinimid 377.
 Brommethyl-äthyltrimethylencarbostyryl 328.
 — äthyltrimethylenchinolon 328.
 — anthrapyridon 540.
 — benzytropiniumhydroxyd 36.
 — carbostyryl 308.
 — chinolon 308.
 — chinolyindandion 546, 547.
 — chinophthalon 546, 547.
 — isatin 584.
 — isatoid 584.
 — isocarbostyryl 312.
 — isochinolon 312.
 — isopapaverin 230.
 — lepidon 315.
 — oxindol 284.
 — oxymethylphthalimidin 313.
 — papaveriniumhydroxyd 228.
 — phthalimid 476.
 — pseudotropiniumhydroxyd 41.
 — trimethylen carbostyryl 327.
 — trimethylenchinolon 327.
 — triphenylpyrrolon 363.
 — tropiniumhydroxyd 38.
 Bromnaphthalimid 528.
 Bromnaphthalsäure-anhydrid, Oxim 529.
 — imid 529.
 Bromnaphthalyl-hydroxylamin 529.
 — phenylhydrazin 529.
 Brom-naphthostyryl 330.
 — naphthylamin 410.
 Bromnitro-äthoxymethyl-dihydrochinolin 74.
 — allyloxymethyldihydrochinolin 75.
 — benzyloxymethyldihydrochinolin 75.
 — butyloxymethyldihydrochinolin 75.
 — campheroylphenylhydrazin 422.
 — dioxymethylpyridin 164.
 — isatin 457.
 — isomylloxymethyldihydrochinolin 75.
 — isobutyloxymethyldihydrochinolin 75.
 — isopropylloxymethyldihydrochinolin 74.
 — methoxymethyldihydrochinolin 74.
 — methylcarbostyryl 309, 310.

- Bromnitro-methylchinolin 309, 310.
 — propyloxymethyldihydrochinolin 74.
 Brom-nitrosocampheroyl-phenylhydrazin 421.
 — oxindol 285.
 Bromoxo-bisphenylimino-phenylpyrrolidin 555.
 — methyläthyljulolin 328.
 — methyljulolin 327.
 — tetrahydrochinolin 289.
 Bromoxy-äthylchinolinjumhydroxyd 89.
 — anthrapyridon 617.
 — benzoylencarbostyryl 617.
 — benzylchinoliniumhydroxyd 89.
 — chinolin 80, 85, 89, 91, 96, 97.
 — chinolinhydroxyäthylat s. Bromoxyäthylchinoliniumhydroxyd.
 — chinolinhydroxymethylat 80; s. auch Bromoxymethylchinoliniumhydroxyd.
 — diäthylphenylchinolin 148.
 — dimethoxyisindolenin 202.
 — dimethylpyridin 52, 54.
 — isopropylchinolin 119.
 — lepidin 108.
 Bromoxymethyl-carbostyryl 586, 587, 588.
 — chinolin 108, 113.
 — chinoliniumhydroxyd 80, 96.
 — chinolon 586, 587, 588.
 — julolin 122.
 — pyridon 163.
 — trimethylendihydrochinolin 122.
 Bromoxy-tetrahydrochinolin 62.
 — tetramethylpiperidin 13.
 Brompapaverin 227.
 Brompapaverin-hydroxybenzylat 228.
 — hydroxymethylat 228.
 Bromphenoxy-äthylisochinolin 118.
 — maleinsäureimid 602.
 — methylchinolin 113.
 Bromphenyl-campheroylhydrazin 421.
 — imesatin 441.
 — iminobernsteinsäureanil 555.
 — nitraminocampfersäureimid 422.
 — nitrosaminocampfersäureimid 421.
 — oxindol 341.
 — phthalimid 465.
 Bromphenyl-phthalylhydrazin 502.
 — propionsäuretropylester 20.
 — pyridylindandion 549.
 — pyrophthalon 549.
 Bromphthalimid 501.
 Bromphthalimido-äthylmalonsäurediäthylester 488.
 — buttersäure 484.
 — capronsäure 485.
 — diäthylsulfid 470.
 — propionsäure 483.
 — propylmalonsäure 489.
 — valeriansäure 484.
 Bromphthalylphenylhydrazin 502.
 Brompropyl-phthalimid 462.
 — succinimid 373.
 — tropiniumhydroxyd 36.
 Brom-pseudotropinhydroxymethylat 41.
 — pyridylindandion 532.
 — pyromekazonsäure 196.
 — pyrophthalon 532.
 — pyrrolidon 237.
 — succinimid 380.
 — tetramethylpiperidon 251.
 — thiocarbostyryl 82.
 — toluisatin 361.
 — triacetonalkamin 13.
 — triacetonamin 251.
 — trimethyloxindol 297.
 — trioxomethylphenylpyrrolidin 558.
 — trioxypyridin 196.
 — tropinhydroxymethylat 38.
 — xylidinodimethyloxindol 516.
 — xyliltropiniumhydroxyd 36.
 Butyldiphenylpyrrolon 353.
 Butylenpyridiniumhydroxyd 58.
 Butyl-papaveriniumhydroxyd 226.
 — phthalimid 463.
 — pyridylketon 282.
 — succinimid 374.
 Butyrolactam 236.
 Butyryl-benzoylpiperidein 263.
 — isatin 448.
 — oxyphenylphthalimid 474.
 — pyridin 281.
 C.
 Camphenilonisoxim 264.
 Campherhydroximsäureanhydrid 419.
 Campheroylhydroxylamin 419.
 Campheroyl-phenylhydrazin 420.
 — tolylhydrazin 421.
 Campfersäure-äthoxyanil 418.
 — äthylimid 417; Äthylimid 417.
 — allylimid 418.
 — anhydrid, Oxim 419.
 — anil 418.
 — benzylimid 418.
 — bromaminoanil 419.
 — bromanil 418.
 — bromnitroanil 418.
 — imid 416, 423; Imid 417.
 — imidessigsäureäthylester 419.
 — methylimid 417.
 — tolylimid 418.
 Camphidon 266.
 Camphonitrophenol 419.
 Camphoryl-oxim 419.
 — oximanhydrid 420.
 Caprolactam 240.
 Capryl- s. Octyl-.
 Carbäthoxyamino-indol 283.
 — pyrrol 254.
 Carbäthoxyimino-indolin 283.
 — pyrrolin 254.
 Carbäthoxyoxy-chinaldin 105.
 — chinolin 93.
 — methylchinolin 105.
 — pentamethylpiperidin 13.
 Carbaminyl- s. Aminoformyl-.
 Carbanilsäure-phthalimido-phenylester 473.
 — tropylester 22.
 Carbindophenin 565.
 Carbindophthenin 565.
 Carbomesyl 294.
 Carbomethoxymethyl-tropiniumhydroxyd 37.
 Carbonylcarbazon 345.
 Carbostyryl 77.
 Carbostyryl-äthyläther 78.
 — isoamyläther 79.
 — methyläther 78.
 — oxyd 306.
 — phenyläther 79.
 Carboxy-methoxychinolin 93.
 — methyltropiniumhydroxyd 37.
 — phenylcitraconimid 408.
 — phenylsuccinimid 378.
 Chinaldin-aldehyd 324, 325.
 — alkin 114.
 — oxyd 104, Zeile 17 v. u.
 Chinaldon 104.
 Chinaldonaldehyd 589.
 Chinaldylcarbinol 114.
 Chinanisol 85.
 Chiniasatin 564.
 Chiniasatinoxim 565.
 Chiniasatinsäure 564 Anm.
 Chinolin-aldehyd 322.
 — chinon 518, 519.

- Chinolinchinon-bisoximacetat 518.
 — dioxim 518, 519.
 — oxim 518, 519.
 Chinolingelb, spritlösliches 542.
 Chinolon 77, 83.
 Chinolyl-acetaldehyd 324.
 — chinolyläther 86, 94.
 — chinolylmethylsulfid 113.
 — cyclopentandion 530.
 Chinolylphenylenketon 356.
 Chinolyl-indandion 542.
 — mercaptan 82, 99.
 — methylchinolylsulfid 113.
 — oxyacetophenon 93.
 — oxyessigsäure 93.
 — perinaphthindandion 552.
 — rhodanid 99.
 — trimethylenglykol 181.
 Chinonaphthalon 552.
 Chinondicarbonsäureimid 572.
 Chino-phenol 91.
 — phthalin 543.
 — phthalon 542.
 Chinophthalon-anil 544.
 — imid 543.
 — phenylhydrazon 544.
 Chinosol 92.
 Chlor-acetoxychinolin 88.
 — acetyltetrahydrochinolin 295.
 — acridon 337.
 Chloräthoxy-äthylcarbostyryl 586.
 — äthylchinoliniumhydroxyd 88.
 — äthylchinolon 586.
 — chinolin 79, 88.
 — isochinolin 101.
 — methylcarbostyryl 586.
 — methylchinoliniumhydr-oxyd 88.
 — methylchinolon 586.
 — phenylisochinolin 141.
 Chloräthyl-phthalimid 461.
 — phthalimidoäthylsulfid 470.
 — piperidinaldehyddiäthyl-acetal 241.
 Chloral-chinaldin 118.
 — dimethylchinolin 121.
 — kollidin 60.
 — lepidin 118.
 — lutidin 59.
 — methylacridin 136.
 — trimethylchinolin 123.
 Chloramino-maleinsäureimid 554.
 — naphthoesäure, Lactam 329.
 Chloramylphthalimid 463.
 Chloranilino-maleinsäureanil 555.
 — maleinsäureimid 555.
 Chloranilino-maleinsäuretolyl-imid 555.
 — pyridon 431.
 Chlor-anthrapyridon 597.
 — benzalphthalimidin 350.
 — benzoylencarbostyryl 597.
 — benzoylpiperidinaldehyd-diäthylacetal 241.
 Chlorbernsteinsäure-anil 381.
 — tolylimid 381.
 Chlorbisoxyphenyloxindol 619.
 Chlorbrommaleinsäure-imid 404.
 — methylimid 404.
 Chlor-bromoxindolenin 302.
 — buttersäuretropylester 18.
 — butyryltropein 18.
 — camphersäureimid 420.
 — carbostyryl 79, 80, 307.
 — carbostyryläthyläther 79.
 — chinolon 307.
 — chlormalonylpyridin 431.
 — citraconanildichlorid 255.
 — citraconsäureanil 409; Anil 409; Imid 409.
 Chlorcitraconsäureanil-diphenylacetal 409.
 — methylacetal 409.
 Chlor-diäthoxymethylchinolin 179.
 — dichlormalonylpyridin 431.
 — dimethylbernsteinsäure-anil 388.
 — dinitromethylacridon 341.
 — dioxindol 581.
 — dioxindolsulfonsäure 451.
 — dioxoaminopyrrolin 554.
 Chlordioxoanilino-phenyl-pyrrolin 555.
 — pyrrolin 555.
 — tolylpyrrolin 555.
 Chlordioxo-azahydrinden 431.
 — iminopyrrolidin 554.
 Chlordioxophenylimino-phenylpyrrolidin 555.
 — pyrrolidin 555.
 — tolylpyrrolidin 555.
 Chlordioxo-toluidinotolyl-pyrrolin 555.
 — tolyliminotolylpyrrolidin 555.
 Chlordioxy-chlormethyl-pyridin 164.
 — dichlormethylpyridin 164.
 — isopropylchinolin 181.
 — methylchinolin 179.
 — pyridylchinon 631.
 Chlor-diphenolisatin 619.
 — diphenoxymethyl-phenylpyrrolin 409.
 — diphtalimidopropan 493.
 — dipiperidinoxindol 451.
 — hydratropoyltropein 20.
 — imesatin 451.
 Chlor-iminobernsteinsäure-imid 554.
 — iminophthalimidin 501.
 — isatin 450.
 Chlorisatin-chlorid 302.
 — chloroxyaminocarboxy-benzylimid 451.
 — imid 451.
 — oxim 451.
 — oximbenzyläther 452.
 — phenylhydrazon 452.
 — semicarbazon 452.
 — tolylhydrazon 452.
 Chlorisocarbostyryl 100, 311.
 Chlorisocarbostyryl-äthyläther 101.
 — methyläther 101.
 Chlor-isochinolon 311.
 — jodoxychinolin 98.
 Chlormaleinsäure-imid 401.
 — methylimid 401.
 Chlormalonylpyridin 431.
 Chlormethoxy-äthylisochino-lin 118.
 — chinaldin 106.
 — chinolin 88, 95.
 — isochinolin 101.
 — methylchinolin 106.
 — methylisochinolin 113.
 — phenylisochinolin 140, 141.
 Chlormethyl-acridin 341.
 — anthrapyridon 598.
 — benzoylencarbostyryl 598.
 — benzylphthalimid 467.
 — carbostyryl 307, 308, 315.
 — chinolon 307, 308, 315.
 — isatin 450.
 — isocarbostyryl 312.
 — isochinolon 312.
 Chlormethylmercapto-chino-linhydroxymethylat 82.
 — methylchinoliniumhydr-oxyd 82.
 Chlormethyl-phthalimid 476.
 — piperidinaldehyddiäthyl-acetal 241.
 — thiocarbostyryl 311.
 — thiochinolon 311;
 Hydroxymethylat 311.
 Chlor-naphthalimid 528.
 — naphthalinindolindolignon 545.
 — naphthostyryl 329.
 — nitrosophenylindol 348.
 — oximinophenylindolenin 348.
 Chloroxo-anilinoazainden 431.
 — iminoisindolin 501.
 — iminomethylphenyl-pyrrolin 409.
 — indolenin 302.
 — julolin 326.
 — phenyliminoazahydrinden 431.

Chloroxophenyliminomethyl-phenylpyrrolin 409.
 Chloroxyäthyl-carbostyryl 586.
 — chinolin 115.
 — chinolon 586.
 — isochinolin 118.
 Chloroxy-benzylisochinolin 144.
 — chinolin 79, 80, 84, 88, 95, 100.
 — chinolinchinon 610.
 Chloroxychinolinchinon-anil 610.
 — oxim 611.
 — tolylimid 610.
 Chloroxy-chlormethylpyridon 164.
 — dichlormethylpyridon 164.
 — hydrocarbostyryl 582.
 — isochinolin 100, 101.
 — lepidin 109.
 — methoxyoxomethylphenylpyrrolin 409.
 Chloroxymethyl-äthylchinolin 120.
 — carbostyryl 179, 586, 587.
 — chinolin 109, 110.
 — chinoliniumhydroxyd 84.
 — chinolon 586, 587.
 — isochinolin 113, 114.
 — pyridin 50.
 Chloroxy-oxoazainden 583.
 — oxotetrahydrochinolin 582.
 — phenylisochinolin 140, 141.
 — pyridon 431.
 Chlorphenoxymaleinsäureimid 602.
 Chlorphenylacetyl-tropein 19.
 — tropeinhydroxymethylat 34.
 Chlorphenyl-citraconimid 407.
 — essigsäuretropylester 19.
 — imesatin 441.
 Chlorphenyliminobernsteinsäure-anil 555.
 — imid 555.
 — tolylimid 555.
 Chlorphenyl-phthalimid 465.
 — propionsäuretropylester 20.
 Chlor-phthalimid 501; Imid 501.
 — phthalimidodithiylsulfid 470.
 — phthalsäureanil 504.
 — phthalsäureimid 503.
 Chlorpiperidinaldehyd-diäthylacetal 241.
 — dimethylacetal 241.
 Chlor-propionsäuretropylester 18.
 — propionyltropein 18.
 — propylphthalimid 462.

Chlor-succinimid 380.
 — toluidinomaleinsäuretolylimid 555.
 — tolyliminobernsteinsäuretolylimid 555.
 Chlortrimethylen-carbostyryl 326.
 — chinolon 326.
 — diphthalimid 493.
 Chlortrioxychinolin 203.
 Cinnamaldiäcetamin 321.
 Cinnamenyl- s. Styryl.
 Cinnamoyl-benzaldiäcetonalamin 68.
 — carbazol 362.
 — indol 356.
 Cinnamoyloxy-dimethylphenylpiperidin 68.
 — pentamethylpiperidin 13.
 Cinnamoyl-pseudotropein 40.
 — pyridin 340.
 — pyrrol 332.
 — tropein 20.
 — tropeinhydroxymethylat 34.
 Cinnamyliden- s. Cinnamal.
 Cinnamylphthalimid 468.
 Citracon-anil 407.
 — imid 406.
 — imidoxim 406.
 — säureimid 406.
 Citraconyl-nitrophenylhydr-azin 409.
 — phenylhydrazin 409.
 — tolylhydrazin 409.
 Citradibrombrenzweinsäure-anil 385.
 — naphthylimid 385.
 — tolylimid 385.
 Citrazinalkohol 198.
 Citrazylalkohol 198.
 Cöramidenol 361.
 Cöramidonin 364.
 Cöramidoninhydroxymethylat 364.
 Columbamin 234.
 Conhydrin 5.
 Conydrin 5.
 Corybulbin 216.
 Corybulbinhydroxymethylat 219.
 Corydaldin 605.
 Corydalin 217, 218.
 Corydalin-hydroxyäthylat 219.
 — hydroxymethylat 219.
 Corydin 215.
 Corytuberin 215.
 Corytuberinhydroxymethylat 216.
 Crotonoyltropein 19.
 Crotonsäuretropylester 19.

Cumyl- s. Isopropylphenyl.
 Cyanbenzylphthalimid 466.
 Cyanmethyl-atropiniumhydroxyd 37.
 — papaveriniumhydroxyd 227.
 — tropiniumhydroxyd 37.
 Cyan-phenylsuccinimid 378.
 — propylphthalimid 484.
 — succinimid 378.
 Cyclo-butandicarbonsäure-anil 413.
 — hexanonisoxim 240.
 — hexendicarbonsäureimid 424, 425.
 Cyclopentandicarbonsäure-anil 414.
 — imid 414.
 Cyclo-pentanonisoxim 238.
 — propandicarbonsäureanil 411.
 Cytisolidin XVI.
 Cytisolin 117.

D.

Deca- s. Deka-.
 Dehydro-corybulbin 234;
 Anhydroverbindung 234.
 — corydalin 235; Dimethylaminocanil und Oxim 634.
 — isocorybulbin 235.
 Dekamethylendiphthalimid 493.
 Desoxy-benzazoin 332.
 — imidoisatin 437.
 — iminoisatin s. Desoxyimidoisatin.
 Desylphthalimid 480.
 Di- s. auch Bis-.
 Diacet- s. auch Diäcetyl.
 Diäcetoxy-acetyl-diäcetoxy-naphthylendibenzylamin 231.
 — chinaldin 178.
 — dimethylphenylacridin 194.
 — methylechinolin 178.
 — phenyläthylpyridyläthan 185.
 — phthalsäureimid 629.
 — pyridon 196.
 — trimethylphenylacridiniumhydroxyd 194.
 Diäcetyl- s. auch Diacet-.
 Diäcetyl-benzoflavon 194.
 — benzoflavonhydroxymethylat 194.
 — carbazol 342.
 — corytuberin 216.
 — dihydrokollidin 427.
 — dihydrolutidin 427.

- Diacetyl-dihydroscopolin 160.
 — indol 316.
 — indoxyl 72.
 — lutidin 430.
 — pyrrol 423.
 — pyrrolblau B 438; Disulfonsäure 438.
 — tartranil 624.
 Diacridonyl 336.
 Diacridylsulfid 133.
 Diäthoxy-methylpyridin 164.
 — pyridin 161, 162.
 — trimethylpyridin 167.
 Diäthyl-acetonylindolenin 321.
 — acetylpyrrol 278.
 Diäthylamino-methylisatin 447.
 — phenylphthalimid 494.
 Diäthylbernsteinsäure-anil 397.
 — naphthylimid 397.
 — tolylimid 397.
 Diäthyl-conhydriniumhydroxyd 6.
 — glutarimidin 382.
 — glutarsäuretolylimid 398.
 — homophthalsäureäthylimid 517.
 — homophthalsäureimid 517.
 — indoleninaldoxim 320.
 — maleinsäureimid 415.
 — oxindol 299.
 — oxyäthylpiperidiniumhydroxyd 3, 4.
 — pyridylalkin 59.
 — pyridylcarbinol 59.
 Diamidohydrindinsäure 437.
 Diaminohydrindinsäure s. Diamidohydrindinsäure.
 Dianisolisatin 619.
 Dianthrachinonacridon 573.
 Dianthrachinonopyridon 573.
 Diazo-diphenylpyrrolenin 355.
 — methyllindolenin 312.
 — oxindol 445.
 — phenylindolenin 347.
 — triphenylpyrrolenin 366.
 Dibenzal-granatonin 359.
 — pseudopelletierin 359.
 — tropanon 359.
 — tropinon 359.
 Dibenzo-acridol 158, 365.
 — acridon 365.
 Dibenzoyl-anhalamin 200.
 — anhalonidin 201.
 — apomorphin 189.
 — apomorphinhydroxymethylat 189.
 — benzoflavor 194.
 — dihydrokollidin 541.
 — dihydroscopolin 160.
 — dioxindol 579.
 Dibenzoylenpyridin 550.
 Dibenzoyl-glutazin 556.
 — indophenin 448.
 Dibenzoyloxy-chinolin 175.
 — dimethylphenylacridin 194.
 — indolenin 169.
 — isopropylpyridin 166.
 — pyridin 161.
 Dibenzoyl-pyridin 545.
 — pyrrolblau A 448.
 — pyrrolblau B 449.
 — tartranil 624.
 Dibenzyl-homophthalsäurebenzylimid 550.
 — homophthalsäureimid 550.
 — indoxyl 361.
 Dibrom-acetoxyisopropylpyridin 57.
 — acetylnaphthostyryl 330.
 — acetylpyrrol 272.
 — äthoxyäthylloximinoindolenin 584.
 — äthoxyoxindolenin 584.
 — äthylaminooxindolsulfonsäure 456.
 Dibromäthyl-bernsteinsäureanil 386.
 — isatin 584.
 — isatinoximäthyläther 584.
 — oxindol 285, 292.
 — tropiniumhydroxyd 37.
 Dibrom-aminonaphthoesäure, Lactam 330.
 — anilinoamphersäureimid 421.
 — anthrapyridon 597.
 — apocinenäthyläther 148.
 — benzoylencarbostyryl 597.
 — benzylphthalimid 467.
 — bernsteinsäureanil 382.
 — bisäthylaminoäthylloxindol 456.
 — bisoxyphenylloxindol 619.
 — buttersäuretropylester 19.
 — butyryltropein 19.
 — campheroylphenylhydrasin 421.
 — carbostyryl 81.
 — carboxymethoxychinolin 97.
 — chinolyoxyessigsäure 97.
 — citraconsäureimid 410.
 — diacetoxyphthalsäureimid 629.
 — diacetylpyrrol 424.
 — diäthoxypyridin 163.
 — diäthylloxindol 299.
 Dibromdimethyl-äthylloxindol 296.
 — isopropylpyrrolidon 251.
 — oxindol 294.
 — pyridon 52, 54.
 Dibrom-dioxindol 581.
 — dioxindolsulfonsäure 455.
 — dioxodiphenylpyrrolidin 535.
 — dioxomethyltetrahydro-pyridin 405, 411.
 — dioxymethylpyridin 164.
 — dioxyphthalsäureimid 629.
 — dioxypyridin 161.
 — diphenolisatin 619.
 — diphthalimidodiphenyl 497.
 — diphthalylbenzidin 497.
 — imasatin 454.
 — indirubin 302.
 — indophenin 453.
 — isamid 454.
 — isamsäure 454.
 — isatin 455.
 Dibromisatin-äthylimid 455, 456.
 — blau 454.
 — oxim 456.
 — oximäthyläther 456.
 — phenylhydrazon 456.
 Dibromisopropylloxindol 296.
 Dibrommaleinsäure-äthylimid 404.
 — imid 404.
 — methylimid 404.
 Dibrommethoxy-chinolin 97.
 — methylcarbostyryl 588.
 — methylchinoliniumhydroxyd 97.
 — methylchinolon 588.
 Dibrommethylacetylpyrrol 276.
 Dibrommethylbernsteinsäureanil 385.
 — naphthylimid 385.
 — tolylimid 385.
 Dibrommethyl-carbostyryl 308.
 — chinolon 308.
 — diäthylloxindol 299.
 — glutaconsäureimid 411.
 — oxindol 285, 291.
 — pyridon 50, 270.
 — succinylphenylhydrazin 385.
 — trimethylen carbostyryl 327.
 — trimethylenchinolon 327.
 Dibrom-naphthostyryl 330.
 — nitroacetylpyrrol 273.
 — nitrocampheroylphenylhydrazin 422.
 — nitrosocampheroylphenylhydrazin 421.
 — nitrosodioxindol 581.
 — nitrosophthalimidin 287.
 — oxomethyljulolin 327.
 — oxopyrrolenin 268.
 — oxychinolin 81, 85, 97.

- Diketo-benzochinolyhydrin-
den 551.
 — chinolyhydrinden 542.
 — dimethylchinolyhydrinden
548.
 Diketomethyl-chinolyhydrin-
den 545, 546, 547.
 — pyridylhydrinden 533, 534.
 Diketophenyl-chinolyhydrin-
den 552.
 — hydropyriden 533.
 — pyridylhydrinden 549.
 Diketo-pyridylhydrinden 531,
532.
 — trimethylchinolyhydrin-
inden 548.
 Dimethoäthyl- s. Butyl-.
 Dimethoxyacetyldiacetoxy-
naphthylendibenzylamin
231.
 Dimethoxyäthoxypropyl-di-
methoxybenzyl-dihydro-
isochinolin 232.
 — veratryldihydroisochinolin
232.
 Dimethoxyäthylaminoäthyl-
benzaldehyd 171.
 Dimethoxyäthyl-dihydroiso-
chinoliniumhydroxyd 171.
 — dimethoxybenzyltetra-
hydroisochinolin 211.
 — isocarbostyryl 609.
 — isochinolin 609.
 — tetrahydroisochinolin 169.
 — veratryltetrahydroisochi-
nolin 211.
 Dimethoxyaminophthalimido-
diphenyl 498.
 Dimethoxybenzoyloxy-benz-
zoyltetrahydroisochinolin
200.
 — dimethyltetrahydroiso-
chinolin 201.
 — methylbenzoyltetrahydro-
isochinolin 201.
 Dimethoxybenzyl-bromdi-
methoxybenzaldihydro-
isochinolin 230.
 — isocarbostyryl 609.
 — isochinolinhydroxymethyl-
lat 191.
 — isochinolin 609.
 Dimethoxy-bromdimethoxy-
benzylisochinolin 227.
 — chinaldin 178.
 — chinolin 174, 175.
 — chinolinhydroxymethylat
175.
 — diacetoxyaporphin 216.
 — dihydroisochinolin 170.
 Dimethoxydimethoxy-benzal-
dihydroisochinolin 229.
 — benzoylisochinolin 634.
 Dimethoxydimethoxybenzyl-
benzoyltetrahydroiso-
chinolin 212.
 — dihydroisochinolin 212.
 — isochinolin 220.
 — tetrahydroisochinolin 209.
 Dimethoxydimethyl-dimeth-
oxybenzyltetrahydro-
isochinoliniumhydroxyd
211.
 — dimethoxynaphthyl-
dibenzylamonium-
hydroxyd 231.
 — tetrahydroisochinolin 169.
 — veratryltetrahydroiso-
chinoliniumhydroxyd
211.
 Dimethoxy-dioxynaphthyl-
dibenzylamin 230, 231.
 — diphtalimidodiphenyl
498.
 — hydroisocarbostyryl 605.
 — isochinolin 177.
 — methoxyphenylcarbostyryl
220.
 Dimethoxymethyläthyl-
dimethoxybenzyltetra-
hydroisochinolinium-
hydroxyd 211.
 — veratryltetrahydroiso-
chinoliniumhydroxyd
211.
 Dimethoxymethylamino-
äthylbenzaldehyd 170.
 Dimethoxymethyl-benzyl-
isochinoliniumhydroxyd
191.
 — bromdimethoxybenzal-
dihydroisochinolin 230.
 — chinolin 178.
 — chinoliniumhydroxyd 175.
 — dihydroisochinolinium-
hydroxyd 170.
 — dimethoxybenzyltetra-
hydroisochinolin 210.
 — isocarbostyryl 609.
 — isochinoliniumhydroxyd
177.
 — isochinolin 609.
 — isovanillyltetrahydro-
isochinolin 209.
 — methoxyäthoxybenzyl-
tetrahydroisochinolin
211.
 — oxymethoxybenzyl-
tetrahydroisochinolin
209.
 — tetrahydroisochinolin 169.
 — veratryltetrahydroiso-
chinolin 210.
 Dimethoxynitrodime-
thoxybenzoylisochinolin 636.
 — benzylisochinolin 228.
 Dimethoxynitrosodime-
thoxybenzylisochinolin 228.
 Dimethoxyoxo-äthyltetra-
hydroisochinolin 606.
 — methyltetrahydroiso-
chinolin 605.
 — phenyldihydrochinolin
615.
 — propyltetrahydroiso-
chinolin 606.
 — tetrahydroisochinolin 605.
 Dimethoxyoxydimethoxy-
benzylisochinolin 232.
 Dimethoxyphenyl-carbostyryl
206.
 — dimethoxyisochinoly-
äthyl 230.
 — phthalimidin 604.
 Dimethoxyphthalimidin 604.
 Dimethoxyphthalimido-aceto-
phenon 481.
 — äthylpiperonylsäure 627.
 — propiophenon 481.
 — vinylpiperonylsäure 628.
 Dimethoxyphthalsäure
äthylimid 627, 630.
 — benzylimid 627, 630.
 — imid 627, 629, 630.
 — methylimid 627.
 Dimethoxy-phthallylhydrazin
628.
 — propylaminoäthylbenz-
aldehyd 171.
 Dimethoxypropyl-dihydro-
isochinoliniumhydroxyd
171.
 — dimethoxybenzyltetra-
hydroisochinolin 211.
 — tetrahydroisochinolin 169.
 — veratryltetrahydroiso-
chinolin 211.
 Dimethoxy-veratraldihydro-
isochinolin 229.
 — veratroylisochinolin 634.
 Dimethoxyveratryl-benzoyl-
tetrahydroisochinolin
212.
 — dihydroisochinolin 212.
 — isochinolin 220.
 — tetrahydroisochinolin 209.
 Dimethylacetyl-benzooxindol
333.
 — indol 319.
 — indolenin 319.
 — oxindol 294.
 — piperidin 246.
 — pyrrol 277.
 Dimethyl-acridol 343.
 — acridon 342, 343.
 Dimethyläthyl-acetonyliden-
indolin 320.
 — oxindol 296.
 — phenacalindolin 352, 353.

- Dimethyläthyl-selenopyridon 276.
 — thiopyridon 276.
 Dimethylaminoanilinocitraconsäure-anil 557.
 — dimethylaminoanil 558.
 Dimethylamino-benzylphthalimid 496.
 — phenylcitraconimid 408.
 — phenylhydrazonopyrrolenin 267.
 — phenylmesatin 441.
 Dimethylaminophenyliminobrenzweinsäureanil 557.
 — brenzweinsäuredimethylaminoanil 558.
 — methylindolenin 312.
 Dimethyl-aminophenylphthalimid 494.
 — anilinicitraconimid 409.
 — benzoxindol 333.
 Dimethylbenzoylindolenin, Imid 352; Nitrophenylhydrazon 352; Oxim 352.
 Dimethylbernsteinsäure-äthoxyanil 387, 389, 390.
 — anil 387, 388, 389.
 — imid 387, 388, 389.
 — naphthylimid 387, 389.
 — tolylimid 387, 388, 389.
 Dimethyl-carbostyryl 116, 117, 315.
 — chinolinaldehyd 326.
 — chinolon 314, 315.
 — chinolyldandion 548.
 — chinophthalon 548.
 — cinnamalpiperolon 334.
 — cinnamoylpiperol 334.
 — cyclohexadiendicarbonsäureimid 430.
 — cyclohexenoldicarbonsäureimid 604.
 — cyclopropandicarbonsäureanil 414.
 Dimethyldiacetyl-dihydropyridin 427.
 — pyridin 430.
 — pyridon 606.
 — pyrrol 426, 427.
 Dimethyl-diäthylcyan-dihydrophthalsäure 167.
 — dibenzoylglutazin 560.
 — dicinnamoylpiperol 550.
 — dihydrophthalsäureimid 430.
 — dimethoxynaphthylendibenzylammoniumhydroxyd 195.
 — dioxohydrindylchinolin 548.
 — diphenylbisazopyrrol 268.
 Dimethyl-dipropylcyan-dihydrophthalsäure 168.
 — formylchinolin 326.
 — formylpyrrol 276.
 Dimethylglutarsäure-anil 390, 391.
 — imid 390, 391.
 — naphthylimid 391.
 — tolylimid 390.
 Dimethyl-hexylpiperidon 254.
 — homophthalsäureimid 516.
 — homophthalsäuremethylimid 516.
 — iminobenzylindolenin 352.
 — indoleninaldoxim 318.
 — isatin 510, 512, 515.
 — isatinphenylhydrazon 515, 516.
 — isobutylpiperidon 253.
 — isocarbostyryl 316.
 — isochinolon 316.
 — isopropylacetyldihydroindol 300.
 Dimethylisopropyliden-acetyltetrahydroindol 301.
 — benzoyltetrahydroindol 345.
 — cinnamoyltetrahydroindol 354.
 — pyrrolidon 263.
 Dimethyl-isopropylpiperidon 253.
 — itaconsäure 414.
 Dimethylketen-Acridin 539.
 — Chinaldin 524.
 — Chinolin 524.
 — Toluchinaldin 524.
 Dimethyl-kynurin 115, 116.
 — maleinsäureimid 412.
 Dimethylmethoxy-äthoxyphenylindol 187.
 — phenylindol 136.
 — phenylpiperidon 583.
 Dimethylmethylen- s. Iso-propyliden-
 Dimethylnitrophenyl-hydr-azonobenzylindolenin 352.
 — piperidon 300.
 Dimethylloximino-benzylindolenin 352.
 — methylindolenin 318.
 Dimethyloxindol 291, 293, 294.
 Dimethyloxyäthyl-piperidin 8.
 — piperidiniumhydroxyd 2, 4.
 — tetrahydropyridin 41.
 Dimethyloxymethoxyphenylpiperidon 606.
 Dimethyloxyphenyl-äthylpyridin 127.
 — piperidon 583.
 — pyridin 125.
 Dimethyl-oxystyrylpyridin 131.
 — phenolphthaleinoxim 622.
 — phenoxyäthylphthalimid 469.
 Dimethylphenyl-acetonylidenindolin 353.
 — citraconylhydrazin 409.
 — diacetyldihydropyridin 523.
 — diacetylpyridin 530.
 — kynurin 146.
 — oxindol 293.
 — phenacalindolin 364.
 — piperidon 299.
 — piperidonoxim 300.
 — pyridon 125, 275, 325.
 — succinimid 376.
 Dimethyl-phthalimidin 291.
 — piperidylalkin 8.
 — piperidylcarbinol 8.
 — pseudogranatoliniumhydroxyd 42.
 — pyrantin 387, 389, 390.
 — pyridon 51, 52, 53.
 — pyridonphenylhydrazon 275.
 — pyridylalkin 57.
 — pyridylcarbinol 57.
 — pyrrolaldehyd 276.
 — pyrrolidon 239, 242.
 — styrylpiperidon 321.
 — succinimidin 372.
 — succinylphenylhydrazin 387.
 — tetramsäure 386.
 — thiopyridon 54.
 Dimethyltrichloroxypropylchinolin 123.
 — pyridin 60.
 Dinitro-acetylpiperol 273.
 — acridon 338.
 Dinitroäthoxy-äthyltetrahydrochinolin 66.
 — chinolin 99.
 Dinitroäthyl-carbostyryl 310.
 — chinolon 310.
 — oxindol 292.
 Dinitro-aminonaphthoesäure, Lactam 330.
 — hydrocarbostyryl 289.
 — indophenin 457.
 Dinitromethyl-carbostyryl 310.
 — chinolon 310.
 — phenoxyäthylphthalimid 469.
 Dinitro-naphthostyryl 330.
 — naphthylsuccinimid 376.
 — oxotetrahydrochinolin 289.
 Dinitrooxy-chinolin 99, 100.
 — methylchinolin 111.
 — phenylacridin 156.
 — pyridin 48.

- Dinitrophenyl-citraconimid 407.
 — mercaptoacridin 133.
 — selenacridin 134.
 Dinitro-pyrrolblau A 457.
 — trimethyloxindol 294.
 — trimethylphenylphthalimid 468.
 Dioximino-methylgranatonin 563.
 — piperidin 383.
 — pyrrolidin 372.
 — tropinon 562.
 Dioxindol 578.
 Dioxindolsulfonsäure 439.
 Dioxo-acetaminoäthylidenpyrrolidin 559.
 — acetiminoäthylpyrrolidin 559.
 Dioxoacetyl-piperidin 560.
 — pyrrolidin 559.
 — tetrahydroisochinolin 567.
 Dioxoäthyl-dihydrochinolin 589.
 — diphenyldihydropyridin 598.
 — indolin 515, 589.
 — phenylpyrrolin 521.
 — tetrahydroisochinolin 181.
 — tetrahydropyridin 405.
 Dioxoamino-äthylidenpyrrolidin 559.
 — äthylpyrrolin 559.
 — methylpyrrolin 556.
 — phenylpyrrolin 566.
 Dioxoanilino-äthylphenylpyrrolin 559.
 — methylphenylpyrrolin 557.
 — phenylpyrrolin 554.
 — pyrrolin 553.
 Dioxobenzaltetrahydroisochinolin 537, 538.
 Dioxobenzimino-äthylbenzoylpiperidin 560.
 — benzoylpiperidin 556.
 — dimethylbenzoylpiperidin 560.
 — methylbenzoylpiperidin 558.
 Dioxobenzo-indolin 524, 525.
 — isoindolin 526.
 Dioxo-benzoyltetrahydroisochinolin 569.
 — benzyltetrahydroisochinolin 191.
 Dioxobis-diphenylhexahydroazaphenanthren 553.
 — diphenylhydrazonopyrrolidin 571.
 — phenylhydrazinopyrrolidin 402.
 Dioxo-bisphenylhydrazonopyrrolidin 402.
 — butylchinolin 523.
 — butylpyridin 428, 429.
 — cyclopentylchinolin 530.
 — dekahydroacridin 518.
 Dioxodiäthyl-pyrrol 423.
 — pyrrolin 415.
 — tetrahydroisochinolin 517.
 Dioxodibenzyltetrahydroisochinolin 550.
 Dioxodihydrobenzo-carbazol 540.
 — chinolin 531.
 — isochinolin 531.
 Dioxodihydro-chinolin 518, 519.
 — naphthochinolin 541, 542.
 — pyridin 423.
 Dioxo-diindenopyridin 550.
 — diisopropylpyrrolidin 399.
 — dimethyläthoxyphenylpyrrolidin 386.
 Dioxodimethylaminoanilino-methyl-dimethylaminophenylpyrrolin 558.
 — phenylpyrrolin 557.
 Dioxodimethylaminophenylaminomethyl-dimethylaminophenylpyrrolidin 558.
 — phenylpyrrolidin 557.
 Dioxodimethyläthyl-dihydropyridin 427.
 — phenyldihydropyridin 523.
 — phenylpyridin 530.
 — pyridin 430.
 — pyrrol 426, 427.
 Dioxodimethyl-dihydrochinolin 589.
 — indolin 515.
 — methoxyphenylpyrrolidin 386.
 — phenylpyrrolidin 386.
 — piperidin 390, 391.
 — pyrrolidin 386, 387, 388.
 — pyrrolin 412.
 — tetrahydroisochinolin 516.
 Dioxodiphenyl-acetylpyrrolidin 567.
 — benzoylpyrrolidin 569.
 — benzylpyrrolidin 535.
 — cinnamoylpyrrolidin 570.
 — methoxyphenylpyrrolidin 616.
 — nitrophenylpyrrolidin 534, 535.
 — oxyphenylpyrrolidin 616.
 — pyrrolidin 513, 515, 534, 535.
 — pyrrolin 536.
 — tolylpyrrolidin 534, 535.
 Dioxo-dipropylpyrrol 426.
 — hexamethylhexahydroazaphenanthren 524.
 Dioxohydrindyl-benzochinolin 551.
 — chinolin 542.
 — pyridin 531, 532.
 Dioxoiminoacetylpyrrolidin 572.
 Dioxoiminoäthyl-phenylpiperidin 560.
 — pyrrolidin 559.
 — tolylpiperidin 560.
 Dioxoiminomethyl-acetylpyrrolidin 572.
 — pyrrolidin 556.
 Dioxoiminooximino-äthylpiperidin 572.
 — methylpiperidin 572.
 Dioxo-iminophenylpyrrolidin 566, 567.
 — indolin 432.
 — isoindolin 458.
 — isopropylpiperidin 394.
 — isopropylpyrrolidin 391.
 — julolidin 522.
 Dioxomethyl-äthyl-dihydrochinolin 590.
 — äthylpyrrolidin 392.
 — äthylpyrrolin 413.
 — indolin 508, 509, 511.
 — isoindolin 512.
 — isopropylpiperidin 398.
 — isopropylpyrrolin 415.
 — julol 530.
 — lilolidin 522.
 — phenylacetyltetrahydropyridin 563.
 — phenylpiperidin 517.
 — piperidin 385.
 — propylpyrrolidin 396.
 — propylpyrrolin 415.
 — pyrrolidin 384.
 — pyrrolin 406.
 — tetrahydrochinolin 507.
 — tetrahydroisochinolin 180.
 — tetrahydropyridin 405, 411, 412.
 — tolylpyrrolidin 384.
 Dioxonaphthyl-acetyl-piperidin 560.
 — aminomethylnaphthylpyrrolin 558.
 — iminomethylnaphthylpyrrolidin 558.
 Dioxooktahydroacridin 522.
 Dioxooximino-dimethyltetrahydropyridin 562.
 — julolidin 568.
 Dioxooximino-methyl-äthyltetrahydropyridin 563.
 — tetrahydrochinolin 565.
 — tetrahydroisochinolin 566.

- Dioxooximino-methyltetra-
 hydropyridin 561.
 — tetrahydrochinolin 565.
 — trimethylentetrahydro-
 chinolin 568.
 Dioxo-oxymethyltetrahydro-
 pyridin 604.
 — pentamethyldihydrochino-
 lin 590.
 — pentamethylhexahydro-
 azaphenanthren 524.
 Dioxophenyl-acetylpiperidin
 560.
 — azahydrinden 533.
 — benzalpyrrolidin 538.
 — benzoisindolin 542.
 — benzoyltetrahydropyridin
 570.
 — benzyltetrahydropyridin
 539.
 — dekahydroacridin 536.
 Dioxophenylhydrazono-äthyl-
 tetrahydroisochinolin 566.
 — anilinotetrahydroisochino-
 lin 566.
 — methylphenylpyrrolidin
 557.
 — methyltetrahydropyridin
 561.
 Dioxophenylimino-äthylphe-
 nylpyrrolidin 559.
 — methylphenylpyrrolidin
 557.
 — phenylpiperidin 556.
 — phenylpyrrolidin 554.
 — pyrrolidin 553.
 Dioxophenyl-isopropylphenyl-
 pyrrolin 539.
 — methoxyphenylbenzoyl-
 pyrrolidin 631.
 — methoxyphenylpyrrolin
 616.
 — naphthylbenzoylpyrrolidin
 569.
 — nitrophenylpyrrolidin 513.
 — piperidin 516.
 — propylpyridin 530.
 — pyrrolidin 514.
 — tetrahydroisochinolin 534.
 — tetrahydropyridin 520.
 — tolylpyrrolin 538.
 Dioxo-piperidin 382.
 — propylentetrahydrochino-
 lin 522.
 — pyrrolidin 369.
 — pyrrolin 399.
 Dioxotetrahydro-chinolin 507.
 — isochinolin 176.
 — pyridin 405, 406.
 Dioxotetramethyldekahydro-
 acridin 518.
 Dioxotetramethyl-hexahydro-
 azaphenanthren 524.
 — piperidin 395, 398.
 — pyrrolidin 397.
 Dioxotetraphenylhexahydro-
 azaphenanthren 553.
 Dioxotoluidino-methyltolyl-
 pyrrolin 557, 558.
 — tolylpyrrolin 554.
 Dioxotolyl-acetylpiperidin
 560.
 — iminomethyltolylpyrroli-
 din 557, 558.
 — iminotolylpyrrolidin 554.
 Dioxo-trimethyldiäthyldi-
 hydropyridin 427.
 — trimethylentetrahydro-
 chinolin 522.
 Dioxotrimethyl-piperidin 394,
 395.
 — pyrrolidin 393.
 — tetrahydropyridin 414.
 Dioxotriphenyl-dekahydro-
 acridin 552.
 — pyrrolidin 534, 550.
 Dioxo-Verbindungen
 $C_nH_{2n-3}O_2N$ 368.
 $C_nH_{2n-5}O_2N$ 399.
 $C_nH_{2n-7}O_2N$ 423.
 $C_nH_{2n-9}O_2N$ 427.
 $C_nH_{2n-11}O_2N$ 430.
 $C_nH_{2n-13}O_2N$ 518.
 $C_nH_{2n-15}O_2N$ 523.
 $C_nH_{2n-17}O_2N$ 524.
 $C_nH_{2n-19}O_2N$ 531.
 $C_nH_{2n-21}O_2N$ 536.
 $C_nH_{2n-23}O_2N$ 540.
 $C_nH_{2n-25}O_2N$ 541.
 $C_nH_{2n-27}O_2N$ 549.
 $C_nH_{2n-29}O_2N$ 550.
 $C_nH_{2n-31}O_2N$ 551.
 $C_nH_{2n-33}O_2N$ 552.
 $C_nH_{2n-35}O_2N$ 552.
 $C_nH_{2n-47}O_2N$ 553.
 $C_nH_{2n-51}O_2N$ 553.
 Dioxoacetyl-isochinolin 611.
 — tetrahydrochinolin s. Di-
 oxytetrahydrochinolin,
 Acetylderivat.
 Dioxo-acridin 185, 186.
 — acridol 205, 613.
 — acridon 613.
 — acridonanil 613.
 — äthoxymethylisochinolin
 204.
 Dioxoäthyl-chinolin 180.
 — isochinolin 180, 181.
 — isopropylpyridin 168.
 — pyridin 165.
 Dioxo-alizarinblau 637.
 — anthrachinonopyridin 632.
 — aporphin 187.
 — benzalchinaldin 192.
 Dioxo-benzaldehydisoindo-
 genid 615.
 Dioxo-benzal-indoxyl 615.
 — lepidin 193.
 — oxindol 615.
 Dioxo-benzo-acridin 193.
 — acridol 208, 617.
 — acridon 617.
 — chinolin 186.
 Dioxo-benzolindolindigo 631.
 — benzoylisochinolin 616.
 Dioxo-benzyl-isocarbostyrl
 609.
 — isochinolin 191.
 — isochinolon 609.
 — pyridin 183.
 Dioxobisäthylchloromethylbern-
 steinsäureimid 626.
 Dioxobutyl-chinolin 182.
 — pyridin 187.
 Dioxo-carbostyrl 202, 203.
 — chinaldin 178.
 — chinaldon 204.
 — chinolin 171, 172, 173, 174,
 175.
 — chinolon 608.
 — diäthylpyridin 168.
 — dihydrochinolin 170.
 — dimdenopyridin 193.
 Dioxodimethoxy-aporphin
 214, 215.
 — methylaporphiniumhydr-
 oxyd 216.
 Dioxodimethyl-acridin 186.
 — phenylacridin 194.
 — phenylacridinhydroxy-
 methylat 194; Anhydro-
 base 194.
 — pyridin 165.
 Dioxodioxo-dihydronaphtho-
 chinolin 632.
 — isoindolin 629.
 — methyldihydronaphtho-
 chinolin 633.
 Dioxodioxo-benzyl-isochinolin
 220.
 — tetrahydroisochinolin 208.
 Dioxo-dioxynaphthyl-
 dibenzylamin 230, 231.
 — diphenylbenzylpyridin
 195.
 — hexahydroisophtalsäure-
 imid 626.
 — hexylpyridin 168.
 — indol 169, 284.
 — indolenin 169.
 — isobutylisochinolin 183.
 — isocarbostyrl 203, 508.
 — isochinolin 176, 177.
 — isochinolinoxid 508.
 Dioxoisopropyl-acridin 187.
 — chinolin 181.
 — isochinolin 182.

- Dioxyisopropyl-lepidin 183.
 — phenylpyridin 184.
 — pyridin 166, 167.
 — pyridinhydroxymethylat 166.
 Dioxy-kynurin 608.
 — lepidin 179.
 — lutidin 165.
 Dioxymethoxy-*aporphin* 205.
 — dihydrochinolin 202.
 — dimethyldihydrochinolin 202.
 — dimethyltetrahydroiso-
 chinolin 200.
 — methoxyphenylchinolin 219.
 — phenylchinolin 206.
 Dioxymethyläthyl-chinolin 182.
 — piperidin 159.
 — pyridin 167.
 Dioxymethyl-anthrachinon-
 pyridin 633.
 — benzylpyridin 184.
 — carbostyryl 609.
 — chinolin 178, 179.
 — chinolon 609.
 — crotonoyloxytropan 196.
 — isocarbostyryl 204.
 — isochinolin 180.
 — isochinolin 610.
 — kynurin 609.
 — phthalylchinolin 633.
 — propylpyridin 168.
 — pyridin 163, 165.
 — veratrylisochinolinium-
 hydroxyd 223.
 Dioxy-naphthochinolin 186.
 — naphthylendibenzylamin 195.
 — oxoäthylisochinolin 611.
 Dioxyoxodihydro-acridin 613.
 — benzoacridin 617.
 — chinolin 203, 608.
 — pyridin 603.
 Dioxyoxo-indolin 580.
 — methyldihydrochinolin 204.
 — methyldihydroisochinolin 204.
 — phenyldihydroisochinolin 206.
 — propylisochinolin 611.
 Dioxyoxy-methylpyridin 198.
 — phenylchinolon 631.
 Dioxyphenyl-äthylpyridin 184.
 — benzylpyridin 617.
 — benzylpyridin 193.
 — butylchinolin 192.
 — chinolyläthylen 192, 193.
 — isocarbostyryl 206.
 — isochinolin 190.
 Dioxyphenyl-isochinolin 615.
 — isopropylpyridin 184.
 — propionyltropein 31.
 — propionyltropeinhydroxy-
 methylat 35.
 — pyridin 183.
 — pyridyläthan 184.
 — pyridylpropan 184.
 Dioxy-phthalimidoazobenzol 499.
 — phthalsäureimid 629.
 — phthalylchinolin 632.
 — picolin 163, 165.
 — propionylisochinolin 611.
 — propylpyridin 166.
 — pyridin 160, 161, 162.
 — pyridon 603.
 — pyridylcarbinol 198.
 — styrylchinolin 192, 193.
 — tetrahydrochinolin, Acetyl-
 derivat 168.
 — tolylpyridin 184.
 — trimethylphenylacri-
 diniumhydroxyd 194;
 Anhydrobase 194.
 — trimethylpyridin 167.
 — tropan 160.
 Dioxy-Verbindungen
 $C_n H_{2n+1} O_2 N$ 159.
 $C_n H_{2n-1} O_2 N$ 160.
 $C_n H_{2n-5} O_2 N$ 160.
 $C_n H_{2n-7} O_2 N$ 168.
 $C_n H_{2n-9} O_2 N$ 169.
 $C_n H_{2n-11} O_2 N$ 171.
 $C_n H_{2n-13} O_2 N$ 183.
 $C_n H_{2n-15} O_2 N$ 185.
 $C_n H_{2n-17} O_2 N$ 185.
 $C_n H_{2n-19} O_2 N$ 190.
 $C_n H_{2n-21} O_2 N$ 192.
 $C_n H_{2n-23} O_2 N$ 193.
 $C_n H_{2n-25} O_2 N$ 193.
 $C_n H_{2n-29} O_2 N$ 195.
 Diphenacetyl-tartranyl 624.
 Diphenimid 533.
 Diphenol-bromisatin 619.
 — chlorisatin 619.
 — dibromisatin 619.
 — dichlorisatin 619.
 — isatin 618.
 Diphenylsäureimid 533.
 Diphenyl-acetylpyridon 598.
 — aminophthalimid 503.
 — anilinoäthylidenpyrrolon 522.
 Diphenylbenzal-maleimidin 366.
 — pyrrolon 366.
 Diphenylbenzyl-maleimidin 363.
 — pyrrolon 363.
 Diphenylbernsteinsäure-anil 535.
 — imid 535.
 Diphenylbisazo-phenylpyrrol 322.
 — pyrrol 267.
 Diphenyl-brombenzalpyrrolon 367.
 — chinolylcarbinol 158.
 — dimethylpyrroleninyliden-
 semicarbazid 273.
 Diphenylenimidoketon 345.
 Diphenylenketen-Chinolin 553.
 Diphenyl-glutazin 556.
 — glykolyltropein 31.
 Diphenylketen-Chinolin 553.
 Diphenylmaleinsäure-äthyl-
 imid 537.
 — anil 537.
 — bromäthylimid 537.
 — bromanil 537.
 — brompropylimid 537.
 — imid 536.
 — imideessigsäureäthylester 537.
 — methylimid 537.
 — naphthylimid 537.
 — tolylimid 537.
 Diphenyl-maleinylglycin-
 äthylester 537.
 — methandicarbonsäureanil 534.
 — methoxyphenylpyrrol-
 methan 158.
 — methylbenzalpyrrolon 367.
 — nitrobenzalpyrrolon 367.
 — phenacylpyrrolon 539.
 — phthalimidin 341.
 — phthalylhydrazin 503.
 — pyridon 149, 323.
 — pyridylcarbinol 150.
 — pyrroleninylidensemicarb-
 azid 267.
 — pyrrolidon 344.
 — pyrrolon 351.
 — pyrrolonimid 351.
 — semicarbazonodimethyl-
 pyrrolenin 273.
 — semicarbazonopyrrolenin 267.
 — succinimidin 375.
 — xylidenmaleimidin 367.
 Diphtalimido-aceton 498.
 — äthan 492.
 — butantetracarbonsäure-
 tetraäthylester 499.
 — chinon 498.
 — decan 493.
 — diäthyläther 470.
 — diäthylsulfid 471.
 — diamyldisulfid 473.
 — diamylsulfid 473.
 — dibenzyl 497.
 — dibenzylsulfid 475.
 — dimethoxydiphenyl 498.

Diphthalimido-dimethyläther 476.

- dimethyldiphenyl 497.
- diphenyl 496, 497.
- diphenylmethan 497.
- dipropyldisulfid 473.
- dipropylsulfid 472.
- hydrochinon 498.
- isophthalsäurediäthylester 499.
- isopropylalkohol 497.
- mesitylen 496.
- methan 477.
- naphthalin 496.
- pentan 493.
- pentantetracarbonsäure-tetraäthylester 499.
- propan 493.
- propylmalonsäurediäthylester 499.
- sulfonal 470.
- terephthalsäurediäthylester 499.

Diphthalyl-acridon 573.

- äthylendiamin 492.
- benzidin 497.
- cadaverin 493.
- dekamethylendiamin 493.
- dianisidin 498.
- dibrombenzidin 497.
- diphenylin 496.
- naphthylendiamin 496.
- pentamethylendiamin 493.
- phenylendiamin 494, 495.
- tolidin 497.
- toluylendiamin 495, 496.
- trimethylendiamin 493.
- xylylendiamin 496.

Dipiperidinooxindol 442.

Dipropionylpyrrol 426.

Dipyridyldisulfid 45.

Dipyrrocinchonylphenylen-diamin 413.

Disuccinimido-athan 379.

— methan 377.

— propan 379.

Disuccinyl-äthylendiamin 379.

— phenylendiamin 379, 380.

— propylendiamin 379.

Disulfiasätyd 436.

Dithioisätyd 436.

Dithiokohlensäurephthalimidoäthylesterbenzylesterbenzimid 471.

Diätyl-acetyloxindol 361.

— oxindol 361.

E.

- Essigsäure-anhydroberberilsäureanhydrid 628.
- tropylester 18.

Eucaïn (β -Eucaïn, Eucaïn B) 10.

Eumydrin 35.

Euphthalmin 11.

Euporphin 189.

F.

Fenchonisoxim 266.

Flavenol 143.

Flavopurpurinchinolin 636, 637.

Fluorenonchinolin 357.

Formaldehydbisphthalimidoäthylmercaptopal 470.

Formyl-acridin 348.

— ohinaldon 589.

— chinolin 322.

— indol 313.

— piperidein 255.

— piperidin 240.

— pyrrol 270.

— tropinon 415.

Fumarsäureditropylester 22.

Fumaryl tropein 22.

G.

Galipein 207.

Galipidin 207.

Galipin 207.

Galipin-hydroxyäthylat 208.

— hydroxymethylat 208.

Glaucin 214, 215.

Glaucinhydroxymethylat 215.

Glutaconimid 406.

Glutaconsäureimid 406.

Glutaranil 383.

Glutarimid 382; Bisäthylimid 382.

Glutarimid-bisoximacetat 383.

— bisoximbenzoat 383.

— dioxim 383.

— oxim 383.

— oximbenzoat 383.

Glutarsäureimid 382.

Glykolyltropein 22.

Glykolsäuretropylester 22.

Granatolin 41.

Granatonin 261.

Granatonin-carbonsäure 262.

— oxim 261.

Guvacin 385.

H.

Harnindican 71.

Hemipinimid 627.

Hemipinimidin 604.

Hemipinsäureimid 627.

Hept- a. Onanth-.

Hexachlornaphthalsäureimid 529.

Hexylglutaconsäure, Nitril 168.

Hippursäuretropylester 32.

Hippuryltropein 32.

Homapocinchen 146.

Homapocinchenäthyläther 146.

Homatropin 23.

Homatropin-hydroxyäthylat 35.

— hydroxymethylat 34.

Homoconinsäurelactam 245.

Homohydro-apotropein 15.

— carbostyryl 292.

Homopapaverin-hydroxyäthylat 226.

— hydroxymethylat 224.

Homophthalimid 176.

Homophthalsäureimid 176.

Hydratocantharsäureimid 604.

Hydratropasäure-nortropyl-ester 15.

— tropylester 20.

Hydratropoyl-nortropein 15.

— nortropincarbonsäure 37.

— tropein 20.

— tropigenincarbonsäure 37.

Hydrazonophthalid 502.

Hydrindin 436.

Hydrindinsäure 578.

Hydro-apotropein 20.

— benzazoin 184.

— carbostyryl 288.

— chelidonsäurebismethylimid 559.

— isocarbostyryl 290.

— methylepidon 315.

— scopolin 160.

— tropin 2.

— xanthalin 232.

Hydroxylaminomethylen-tropinon 415.

Hygrin 244.

Hygrinoxim 245.

Hycocyamin 24.

Hycocyaminhydroxymethylat 34.

I.

Imasatin 442.

Imasatinsäure 442.

Imesatin 440.

Imido-isatin 437.

— phenolphthalein 619.

Imino-äthylbernsteinsäureimid 559.

— benzalmenthanon 328.

- Imino-benzylsuccinimid 378.
 — bisbromnitrooxyphenyl-
 isoindolin 622.
 — bisdibromoxyphenyliso-
 indolin 621.
 — bisoxyphenylisoindolin
 620.
 — breznweinsäureimid 556.
 — chlorbernsteinsäureimid
 554.
 — isatin s. Imidoisatin.
 — menthanon 265.
 — methylacetyldiacetyl-
 methylpyrrolenin 572.
 — methylacetylmethyl-
 acetylpyrrolenin 572.
 — oxymethylphthalimidin
 477.
 — phenolphthalein s. Imido-
 phenolphthalein.
 — phenylbernsteinsäureimid
 566.
 — phenyliminophenyl-
 pyrrolidin 375.
 — phthalimidin 460.
 Indican (aus Harn) 71.
 Indigoid (Bezeichnung) 544
 Anm.
 Indin 436, 579.
 Indiretin 436.
 Indogenid (Bezeichnung) 349
 Anm. 1.
 Indolaldehyd 313.
 Indolignon (Bezeichnung) 544
 Anm.
 Indoloxynaphthalinindolignon
 618.
 Indolylurethan 283.
 Indophenin 438.
 Indophenindisulfonsäure 438.
 Indoxyl 69.
 Indoxyl-äthyläther 71.
 — azobenzolsulfonsäure 71.
 — essigsäure 73.
 — schwefelsäure 71.
 Isamid 442.
 Isamsäure 442.
 Isatan 436.
 Isatilim 436.
 Isatimid 436.
 Isatin 432.
 Isatin-äthylimid 440.
 — aminoanil 441.
 — anil 439, 441.
 — benzoylhydrazon 445.
 — bisphenylhydrazon 445.
 — blau 443.
 — bromanil 441.
 — carbonsäureanilid 449.
 — carboxyanil 441.
 — chloranil 441.
 — chlorid 302.
 — cyanphenylhydrazon 445.
 — diamid 437.
 — dianil 442.
 Isatin-dimethylaminoanil 440,
 441.
 — essigsäure 449.
 — hydrazon 444.
 — imid 440.
 — isoamylimid 441.
 — methoxyanil 441.
 — methylphenylhydrazon
 444.
 — naphthylhydrazon 445.
 — osazon 445.
 — oxim 443.
 — oximäthyläther 443.
 — oximbenzyläther 444.
 — oxyaminocarboxybenzyl-
 imid 442.
 — oxyanil 441.
 — phenylhydrazon 444.
 — phenylosazon 445.
 — phenylsemicarbazon 445.
 — schweflige Säure 439.
 — semicarbazon 445.
 — tolylhydrazon 444, 445.
 — tolylimid 440.
 Isatochlorin 436.
 Isatogen (Bezeichnung) 347
 Anm. 1.
 Isaton 436.
 Isatopurpurin 436.
 Isatoxim 443.
 Isatyd 436.
 Isoamyl-benzylconhydrinium-
 hydroxyd 6.
 — carbostyryl 306.
 — chinolon 306.
 — conhydrin 6.
 Isoamylidenphthalimidin 320.
 Isoamyl-imesatin 441.
 — oxychinolin 79.
 — phthalimid 464.
 — succinimid 374.
 — triphenylpyrrolon 362.
 Isobenzalphthalimidin 140.
 Isobutylbernsteinsäure-anil
 396.
 — tolylimid 396.
 Isobutylidenphthalimidin 319.
 Isobutyl-isocarbostyryl 122.
 — oxymethylphenyldihydro-
 acridin 153.
 — papaveriniumhydroxyd
 226.
 — phthalimid 463.
 — phthalimidin 286, 299.
 — succinimid 374.
 Isobutyryldiacetonamin 253.
 Isocampherchinonaminoanil
 XV.
 Isocarbostyryl 100.
 Isocarbostyrylmethyläther
 100.
 Isochinolon 100.
 Isocorybulbin 217.
 Isocumarincarbonsäure-
 tropylester 33.
 Isocumarincarbonyl-tropein 33.
 — tropeinhydroxymethylat
 35.
 Iso-galipin 616.
 — indogenid (Bezeichnung)
 349 Anm. 2.
 — menthonisoxim 253.
 Isonitroso- s. Oximino-.
 Iso-papaverin 229.
 — pelletierin 246.
 — propenylcaprolactam 263.
 Isopropylacetyl-oxindol 296.
 — pyrrol 277.
 — valeriansäureamid 575.
 Isopropylbernsteinsäure-äth-
 oxyanil 392.
 — anil 391.
 — imid 391.
 — naphthylimid 392.
 — tolylimid 391.
 Isopropyl-carbostyryl 119.
 — chinaldylcarbinol 123.
 — chinolon 318.
 — cinnamoylpyrrol 334.
 — dihydrocarbostyryl 298.
 — glutaconsäure, Nitril 167.
 — glutarsäureimid 394.
 — hydrocarbostyryl 298.
 Isopropyliden-aminophthal-
 imid 503.
 — phthalidylidenhydrazin
 503.
 Isopropyl-isocarbostyryl 121.
 — isochinolon 318.
 — kynurin 119.
 — önantholactam 252.
 — oxindol 296.
 — papaveriniumhydroxyd
 226.
 Isopropylphenyl-glutacon-
 säurenitril 184.
 — picolylalkin 127.
 — picolylcarbinol 127.
 Isopropyl-phthalimid 463.
 — pipecolylcarbinol 3.
 — pyranin 392.
 — pyrrolidon 237.
 — succinimid 373.
 Isotetrahydro-papaverin 209.
 Isovalerdiaceton-alkamin 13.
 — amin 253.

J.

- Jatrorrhizin 233.
 Jod-äthylphthalimid 462.
 — amylphthalimid 463.
 — butylphthalimid 463.
 — carbostyryl 81.
 — chinolylpropylalkohol
 119.
 — dihydroscopolin 160.
 — dioxytropan 160.

Jod-methylphthalimid 477.
 — oxychinolin 81, 90.
 — oxyisopropylchinolin 119.
 — oxyphenylisochinolin 141.
 — phenylcitraconimid 407.
 — phenylphthalimid 465.
 — phthalimid 502.
 — phthalimidobenzylmalon-
 säurediäthylester 490.
 — phthalsäureimid 505.
 — propylphthalimid 463.
 — pyridylisobutylalkohol 58.
 — succinimid 380.
 Julolviolett 327.

K.

Kairin 63.
 Kairin A 64.
 Kairokoll 63.
 Keto- s. auch Oxo-
 Keto-apocinchenäthyläther
 596.
 — homapocinchenäthyläther
 596.
 Kodamin 210, 223.
 Kohlensäure-äthylesterchino-
 lylester 93.
 — äthylestermethylchinolyl-
 ester 105.
 — pseudotropeylester 40.
 Kresolphthalinoxim 622.
 Kresoxyäthylphthalimid 469.
 Kresyl- s. Tölyl-
 Kynurin 83.
 Kynurin-äthyläther 83.
 — methyläther 83.

L.

Lactyltropein 22.
 Laudanin 209.
 Laudanin 209.
 Laudaninäthyläther 211.
 Laudanosin 210.
 Laudanosin-hydroxyäthylat
 211.
 — hydroxymethylat 211.
 Laurotetanin 214.
 Laurotetaninthiocarbon-
 säureanilid 215.
 Lepidinalkin 115.
 Lepidon 107.
 Lepidonviolett 315; Base 315.
 Lepidylcarbinol 115.
 Lutidinchloral 59.
 Lutidon 51 Anm., 53.
 Lutidonphenylhydrazon 275.

M.

Malanil 600.
 Malein-anil 400.
 — imid 399.

Maleinsäureimid 399.
 Maleinylphenylhydrazin 401.
 Malonyl-phenylhydrazin 368.
 — tetrahydrochinolin 522.
 Malytropem 32.
 Mandelsäure-pseudotropeyl-
 ester 40.
 — tropeylester 23.
 Menthendionaminoanil XV.
 Menthonisoxim 252.
 Mercapto-acridin 338.
 — äthylphthalimid 470.
 — amyolphthalimid 473.
 — benzyldihydrochinolin 75.
 — chinaldin 105.
 — chinolin 82, 99.
 — dimethylpyridin 54.
 — lepidin 108.
 — lutidin 54.
 — methylchinolin 105, 108,
 110.
 — methylphenyldihydroacri-
 din 154.
 — oxoindolenin 584.
 — phthalimidobuttersäure
 487.
 — propylphthalimid 472.
 — pyridin 45.
 — pyrrolin 238.
 Mesityl- s. auch Trimethyl-
 phenyl-
 Mesitylphthalimid 468.
 Meso-corydalin 218.
 — weinsäurebenzylimid 626.
 Metahemipin-imid 630.
 — säureimid 630.
 Meteloidin 196.
 Methoäthenyl- s. Isopropenyl-
 Methoäthyl- s. Isopropyl-
 Methobutyl- s. Isoamyl-
 Methopropyl- s. Isobutyl-
 Methovinyl- s. Isopropenyl-
 Methoxy-acetoxynitrophenyl-
 carbostyryl 206.
 — acetoxyphenylphthalimi-
 din 605.
 — acetyltetrahydrochinolin
 62.
 — acridon 591, 592.
 — äthoxyäthylveratryliso-
 chinoliniumhydroxyd
 226.
 — äthoxymethylveratryliso-
 chinoliniumhydroxyd
 224.
 Methoxyäthyl-carbostyryl 586.
 — chinaldiniumhydroxyd 106.
 — chinoliniumhydroxyd 87.
 — chinolon 586.
 — isocarbostyryl 181.
 — isochinolin 118.
 — isochinoliniumhydroxyd
 102.
 — stilbazol 131.
 — tetrahydrochinolin 62.

Methoxyäthyltetrahydroiso-
 chinolin 66.
 Methoxybenzal- s. Anisal-
 Methoxybenzolindolindigo
 614.
 Methoxybenzyl- s. Anisyl-
 Methoxybenzyliden- s. Anisal-
 Methoxy-bismethoxyphenyl-
 phthalimidin 621.
 — carbazol 128.
 — carbostyryl 173.
 — carboxymethylpyridi-
 niumhydroxyd, Anhydrid
 47.
 Methoxycarboxyphenyl-
 citraconimid 408.
 — citraconisoimid 408.
 — phthalimid 487.
 — phthalisoimid 487.
 — succinimid 379.
 — succinisoimid 379.
 Methoxy-chinaldin 104, 106,
 107.
 — chinaldon 178.
 — chinolin 78, 83, 84, 85, 92.
 — chinolinhydroxyäthylat
 s. Methoxyäthylchinoli-
 niumhydroxyd.
 — chinolinhydroxymethylat
 s. Methoxymethylchinoli-
 niumhydroxyd.
 — cyanmethyltetrahydro-
 chinolin 62.
 — diäthyltetrahydrochino-
 liniumhydroxyd 62.
 — dihydrobenzoacridin 150.
 — dimethoxyphenäthyl-
 chinolin 207.
 Methoxydimethyl-chinolin
 115.
 — indolenin 76.
 — pyridin 53.
 — stilbazol 131.
 — tetrahydrochinolinium-
 hydroxyd 62, 64.
 Methoxy-diphenyldihydro-
 acridin 154.
 — isatin 449, 606, 607.
 — isatinoxim 450, 607.
 — isatinphenylhydrazon 450,
 607.
 — isocarbostyryl 178.
 — isochinolin 100, 101.
 — isopropylindol 76.
 — isopropylisochinolin 121.
 — julolidin 77.
 — lepidin 108, 109.
 — lutidinhydroxymethylat
 53.
 — mercaptochinolin 173.
 Methoxymethyl-anthrapyri-
 don 617.
 — benzoylencarbostyryl 617.
 — carbostyryl 585, 587.

- Methoxymethyl-chinaldinium-
 hydroxyd 106.
 — chinaldon 588.
 — chinolin 104, 106, 107, 108,
 109, 111, 112.
 — chinoliniumhydroxyd 87,
 94.
 — chinolon 585, 587.
 — dihydrostilbazol 126.
 — indol 75.
 — isochinolin 113.
 — isochinoliniumhydroxyd
 102.
 Methoxymethylphenyl-benzo-
 acridin 159.
 — chinolin 142, 143.
 — dihydroacridin 153.
 — dihydrobenzoacridin 158.
 Methoxymethyl-phthalimid
 476.
 — pyridiniumhydroxyd 49.
 — pyridon 163.
 — stilbazol 130.
 — tetrahydrochinaldin 67.
 — tetrahydrochinolin 61, 63.
 — tetrahydroisochinolin 66.
 — tolyldihydroacridin 154,
 155.
 Methoxy-naphthalinindol-
 indigo 618.
 — naphthalsäuremethylimid
 612.
 — nitrophenylchinolin 137.
 — oxindol 284.
 — oxindolenin 583.
 — oxomethylidihydrocér-
 amidin 599.
 Methoxyoxyphenyl-chinolin
 190.
 — tetrahydrochinolin 185.
 Methoxypentamethylpiperidin
 13.
 Methoxyphenyl-benzochinolin
 157.
 — brenzweinsäureimid 385.
 — chinaldin 142.
 — chinolin 137.
 — citraconimid 408.
 — citraconisoimid 408.
 — dibenzoacridin 159.
 — imesatin 441.
 — itaconimid 411.
 — maleinimid 400.
 — maleinisoimid 400.
 — methylpyridyläthan 126.
 — phthalimid 473.
 — stilbazol 153.
 — stilbazolin 132.
 — succinimid 377.
 — tetrahydrochinolyläthan
 132.
 Methoxy-phthalimidobenzoe-
 säure 487.
 — phthalsäureanil 607, 608.
 — phthalsäureimid 607, 608.
 Methoxy-propylisochinolin
 120.
 — pyridin 44, 46, 49.
 Methoxypyridin-betain 47.
 — hydroxymethylat 49.
 Methoxy-pyridon 162.
 — stilbazol 128, 129.
 — stilbazolin 68.
 — styrylchinolin 149.
 — succinimidobenzoesäure
 379.
 Methoxytetrahydro-carbazol
 121.
 — chinaldin 67.
 — chinolin 61, 63.
 — chinolylacetonitril 62.
 — isochinolin 66.
 Methoxy-tetramethylindo-
 liniumhydroxyd 67.
 — tetramethylpiperidin 10.
 — thiocarbostryl 173.
 — triméthylentetrahydro-
 chinolin 77.
 — trimethylindolin 67.
 — trimethylpyridiniumhydr-
 oxyd 53.
 — triphenylmethylpyrrol 158.
 — veratrylchinaldin 207.
 Methyl-acetoacetylpyridi-
 niumhydroxyd 430.
 — acetonilpiperidin 245.
 — acetonilpyrrolidin 244.
 — acetoxyphenylchinolin 143.
 Methylacetyl-bornyleno-
 pyrrol 301.
 — bromacetyltetrahydro-
 chinolin 298, 299.
 — camphenpyrrol 300, 301.
 — camphenpyrrolin 282.
 — carbazol 344.
 — carbostryl 590.
 — chinolin 325, 326.
 — chloracetyltetrahydro-
 chinolin 298, 299.
 — chlorbromacetyltetra-
 hydrochinolin 298.
 — dihydrobornylenopyrrol
 282.
 — indol 317.
 — isatin 511.
 — isatintolylimid 511.
 — oxindol 291.
 — piperidin 244.
 — pyridin 281.
 — pyrrol 272, 276.
 — pyrrolidon 239.
 Methyl-acridinchloral 136.
 — acridol 341, 342.
 — acridon 335, 341, 342.
 — acridonanil 336.
 — acridonnaphtylimid 336.
 Methyläthernitronorhemipin-
 säureimid 629.
 Methyläthylacetyl-piperidin
 246.
 Methyläthylbernsteinsäure-
 anil 392, 393.
 — imid 392, 393.
 — naphthylimid 392, 393.
 — tolylimid 392, 393.
 Methyläthyl-carbostryl 120.
 — chinolinaldehyd 326.
 Methyläthylpyridinium-
 hydroxyd 58.
 Methyläthyl-formylchinolin
 326.
 — glutaconsäure, Nitril 167.
 — isatin 510.
 — isatintolylimid 511.
 — isocarbostryl 317.
 — isochinolon 317.
 — itaconsäuretolylimid 415.
 — kynurin 119.
 — maleinsäureanil 414.
 — maleinsäureimid 413.
 — oxindol 292.
 Methyläthyl-oxyäthyl-piperi-
 din 9.
 — tetrahydropyridin 41.
 Methyläthyl-piperidylcarbinol
 4.
 — piperidylketon 244.
 — trimethylen-carbostryl 328.
 — trimethylenchinolon 328.
 Methylal- s. Formyl-.
 Methyl-alizarinblau 633.
 — aminochinolinhalogen-
 methylat 305.
 — anhalonidin 200.
 — anhalonidinhydroxy-
 methylat 201.
 — anhydropulegonhydroxy-
 amin 265.
 Methylanilino-äthylphthal-
 imid 491.
 — formyltriaceonalkamin
 13.
 — phthalimidoäthan 491.
 Methyl-anisylisochinolinium-
 hydroxyd 144.
 — anthrapyridon 540, 597.
 — apomorphiniumhydroxyd
 189.
 — atropiniumhydroxyd 34.
 Methylbenzal- s. Xyliden-.
 Methyl-benzocarbostryl 135,
 339.
 — benzochinolon 339.
 — benzolsulfonyloxyäthyl-
 pyridin 58.
 Methylbenzoyl-bornyleno-
 pyrrol 345.
 — camphenpyrrol 345.
 — carbostryl 596.
 — chinolin 355, 356.
 — chinolon 539.
 Methylbenzoylen-acridin 365.
 — carbostryl 597.
 — chinolin 358.
 — chinolon 597.

- Methylbenzoylenpyridin 340.
 Methylbenzoyl-granatolin 42.
 — indol 351.
 — isatin 511.
 — pseudogranatolin 42.
 — pyrrolon 521.
 — tartrimid 623.
 — triacetonalkamin 13.
 — vinyltriacetonalkamin 10.
 Methylbenzyl- s. auch Tolu-
 benzyl- und Xyl-yl-
 Methylbenzyl-acetylpyrrolid-
 on 392.
 — benzoylpyrrolidon 517.
 — glutaconsäurenitril 184.
 — propionylpyrrolidon 396.
 Methyl-bernsteinsäureimid
 384.
 — bismethoxystyrylpyridin
 194.
 — brenzweinsäureimid 384.
 — bromdioxohydrindylchino-
 lin 546, 547.
 — butyldiphenylpyrrolon
 354.
 — butylphthalimid 463.
 — caprolactam 242, 243.
 — carbäthoxytriacetonalka-
 min 13.
 — carbazolyketon 342.
 — carbokollidylumdehydrid
 426.
 — carbostyryl 107, 110, 112,
 304.
 — carbostyrylimid 305.
 — chinaldon 314.
 — chinaldylketon 325.
 — chinisatin 565.
 — chinisatinoxim 565.
 — chinolinaldehyd 324, 325.
 — chinolinchinonoxim 519,
 520.
 — chinolon 304, 314, 315.
 Methylchinolon-acetimid 304,
 306.
 — anil 305.
 — benzimid 306.
 — imid 304, 305.
 — methylimid 305.
 — phenylhydrazon 306.
 Methylchinoisyl-äthylalkohol
 119.
 — indandion 545, 546, 547.
 — mercaptan 105, 108, 110.
 — propylalkohol 121.
 — trimethylenglykol 182,
 183.
 Methyl-chinophthalin 546.
 — chinophthalon 545, 546,
 547.
 Methylchinophthalon-äthyl-
 imid 547.
 — anil 546.
 — benzylimid 547.
 — butylimid 547.
 Methylchinophthalon-imid
 546.
 — methylimid 547.
 Methylchloracetyltetrahydro-
 chinolin 298.
 Methylcinnamoyl-bornyleno-
 pyrrol 354.
 — camphenpyrrol 354.
 — pyrrol 333.
 — triacetonalkamin 13.
 Methyl-citraconsäureanil 412.
 — cöramidonin 365.
 — cöramidoniumhydroxyd
 364.
 — cöramidonol 364.
 Methylcöramidonol-äthyl-
 äther 599.
 — methyläther 599.
 Methyl-corydaldin 605.
 — corydalin 219; Jod-
 methylat 219.
 — cyclohexanon, Isoxim 242,
 243.
 Methyl-diäcetyl-bornyleno-
 pyrrol 301.
 — carbazol 344.
 — dihydrokollidin 427.
 — pyrrol 424.
 — tetrahydrochinolin 298.
 Methyl-diäthyl-oxindol 299.
 — oxyäthylpiperidinium-
 hydroxyd 9.
 Methyl-dibenzalgranatonin
 359.
 — dibenzoylglutazin 558.
 — dibenzoyltartrimid 623.
 — dibromoxyphenyläthyl-
 chinolin 147.
 — dichlormethylindolenin-
 aldoxim 318.
 — dicinnamoyltartrimid 623.
 Methyl-dimethoxyphenäthyl-
 chinolon 616.
 — kynurin 616.
 Methyl-dimethyl-piperidyl-
 carbinol 8.
 — pyridylsulfon 54.
 Methyl-dioxindol 579.
 Methyl-dioxohydrindyl-chino-
 lin 545, 546, 547.
 — pyridin 533, 534.
 Methyl-dioxyisopropyl-chino-
 lin 182, 183.
 — pyridiniumhydroxyd 166.
 Methyl-diphenyl-acetylben-
 zoyldihydropyridin 552.
 — acetylpyrrol 356.
 — cinnamoylpyrrol 367.
 — oxindol 360.
 — pyridon 355.
 — pyrrolon 317.
 Methyl-endioxy-carboxy-phen-
 äthylhemipinimid 627.
 — styrylhemipinimid 628.
 Methylendipthalimid 477.
 Methylen-disuccinimid 377.
 — papaverin 230.
 — phthalimidinessigsäure
 313.
 Methyl-formylchinolin 324,
 325.
 — formylindol 316.
 — galipidin 616.
 Methylglutaconsäure-anil 412.
 — imid 411, 412.
 — tolylimid 412.
 Methyl-granatolin 41.
 — granatonin 261.
 — hemipinimid 627.
 — homotropin 31.
 — homopapaveriniumhydr-
 oxyd 224.
 — homophthalimid 508.
 Methylhomophthalsäure-imid
 180.
 — methylimid 515.
 Methyl-hydrocarbostyryl 305.
 — hyoscyaminiumhydroxyd
 34.
 — imesatin 509.
 — indolaldehyd 316.
 — indolylketon 316.
 — indophenin 509.
 — isatin 446, 508, 509, 511,
 583.
 Methylisatin-anil 509.
 — brommethylanil 510.
 — dimethylaminoanil 446.
 — imid 509.
 — oxim 446, 508, 510, 512.
 — phenylhydrazon 446, 509,
 510, 512.
 — tolylimid 509, 510, 512.
 Methylisatoid 583.
 Methylisocamyl-äpfelsäureimid
 602.
 — bernsteinsäureanil 398,
 399.
 — maleinsäureanil 416.
 Methyl-isocarbostyryl 113,
 311.
 — isocarbostyrellinessigsäure
 316.
 — isochinolon 311, 316.
 — isochinolonesigsäure 316.
 — isopapaverin 229.
 — isopelletierin 245.
 Methylisopropyl-bernstein-
 säureanil 396.
 — caprolactam 252.
 — glutarsäureimid 398.
 — isocarbostyryl 319.
 — isochinolon 319.
 — maleinsäureimid 415.
 — oxindol 296.
 — phenylphthalimid 468.
 Methyl-kynurin 104, 304.
 — kynurininimid 304.
 — lepidon 314.
 — lutidon 275.

- Methyl-lutidonanil 275.
 — maleinimid 399.
 — maleinsäureimid 406.
 — malonylindolin 522.
 — mandelsäuretropylester 31.
 Methylmercapto-acridin 133.
 — chinolinhydroxymethylat 82.
 Methylmercaptodimethyl-äthylpyridiniumhydr-oxyd 55.
 — pyridin 54.
 — pyridinhydroxyäthylat 55.
 — pyridinhydroxymethylat 55.
 Methylmercaptolutidin 54.
 Methylmercaptomethyl-chinolin 110.
 — chinoliniumhydroxyd 82.
 — pyridiniumhydroxyd 45.
 — pyrroliniumhydroxyd 15.
 Methylmercapto-pyridin 45.
 — pyridinhydroxymethylat 45.
 — pyrrolin 14.
 — trimethylpyridiniumhydr-oxyd 55.
 Methylmethoxy-äthoxyphenylindol 186.
 — phenylbenzoidol 154.
 — phenylindol 135.
 Methylmethyl-äthylpiperidyl-carbinol 9.
 — chinolylsulfid 110.
 Methylmethylenphthalimidin 313.
 Methylmethyl-piperidylcarbinol 3.
 — piperidylketon 244.
 — pyridylcarbinol 57.
 — pyrrolketon 272.
 Methyl-naphthalimid 527.
 — nitrodioxohydrindylchinolin 546.
 Methylorpapaverinium-hydroxyd 223.
 — phenolbetain 224.
 Methyl-oxäthylcamphanpyrrolidin 43.
 — oxindol 283, 290, 291.
 Methyloxyäthyl-chinolin 119.
 — isopropylpiperidiniumhydroxyd 3.
 — piperidin 2, 3.
 — propylpiperidiniumhydroxyd 3, 4.
 — pyridin 57.
 — pyridiniumhydroxyd 51.
 — tetrahydrobornylenopyrrol 43.
 Methyloxybenzal-indolenin 145.
 — pyrrolon 521.
 Methyloxy-hydrindylpyridiniumhydroxyd 130.
 — isopropylchinolin 121.
 — methylenindolenin 316.
 — phenäthyltetrahydrochinolin 132.
 — phenylchinolin 142, 143.
 — styrylchinolin 151.
 — styrylpyridin 129.
 — tolyläthylpyridin 127.
 Methyl-papaveraldiniumhydroxyd 636.
 — papaveriniumhydroxyd 224.
 — papaveroliniumhydroxyd 222.
 — paraconsäuretropylester 32.
 — paraconyltropoin 32.
 — pelletierin 245.
 — pellotinhydroxymethylat 201.
 Methylphenacyl- s. auch Tol-acyl-.
 Methyl-phenacylnaphthalimidin 548.
 — phenanthridon 339.
 Methylphenyl-acetylindol 351.
 — acetylpyrrol 328.
 — benzoylpyrrol 356.
 — brommethoxyphenyl-äthylenimin 60.
 — carbostyryl 143, 348.
 — chinolon 348.
 — cinnamoylpyrrol 359.
 — dibrommethoxyphenyl-äthylenimin 60.
 — glutarsäureimid 517.
 — isocarbostyryl 145.
 — isochinolon 351.
 — kynurin 143, 348.
 — pyridon 123.
 — pyrrolidon 239.
 — pyrrolon 255.
 Methyl-phthalimid 461.
 — phthalimidin 286, 291.
 — phthalimidinessigsäure 291.
 Methylphthalimido-amylketon 478.
 — hexylketon 479.
 — methyläther 476.
 Methylphthalonimid 565.
 Methylphthalsäureimid 512.
 — imidessigsäure 512, 513.
 — oxyanil 513.
 — tolylimid 513.
 Methyl-phthalylglycin 512, 513.
 — picolylalkin 56.
 — picolylcarbinol 56.
 — pipecolylalkin 7.
 — pipecolylcarbinol 2, 7.
 — piperidon 240, 241.
 — piperidylaceton 245.
 Methylpropionyl-isatin 511.
 — pyridiniumhydroxyd 280.
 Methylpropyl-bernsteinsäureimid 396.
 — glutaconsäure, Nitril 168.
 — maleinsäureimid 415.
 — piperidylcarbinol 4.
 — piperidylketon 244.
 Methyl-pseudogranatolin 42.
 — pseudogranatolinhydroxymethylat 42.
 — pseudotropiniumhydroxyd 40.
 — pyridanthron 597.
 — pyridon 49, 268, 269.
 — pyridonanil 269, 270.
 Methylpyridyläthyl-alkohol 57.
 — benzolsulfonat 58.
 Methylpyridyl-carbinol 50.
 — indandion 533, 534.
 — keton 279.
 — ketonphenylhydrazon 279, 280.
 — ketonsulfophenylhydrazon 279.
 — ketoxim 279.
 — selenid 46.
 — sulfid 45.
 — sulfon 45.
 — trimethylenglykol 167.
 Methyl-pyrophthalon 533, 534.
 — pyrrolidon 237, 239.
 Methylpyrrolidyl-aceton 244.
 — acetoxim 245.
 Methylpyrrol-keton 271.
 — ketonphenylhydrazon 272.
 — ketoxim 272.
 Methylsalicylalindolenin 145.
 Methylselen-acridin 134.
 — dimethyläthylpyridiniumhydroxyd 56.
 — dimethylpyridin 55.
 — lutidin 55.
 — methylpyridiniumhydroxyd 46.
 Methylseleno-lutidon 276.
 — pyridon 269.
 Methylselen-pyridin 46.
 — trimethylpyridiniumhydroxyd 55.
 Methyl-succinimid 373.
 — tartrimid 623, 625.
 Methyltetrahydro-chinolin-chinonimidoxim 430.
 — papaverin 210.
 — pyridinaldehyd 256.
 — pyridinaldoxim 256.
 Methyltetraphenylpyrrolon 368.
 Methylthio- s. auch Methylmercapto-.
 Methylthiocarbostyryl 311.

Methylthio-chinolon 311;
 Hydroxyallylat 311;
 Hydroxymethylat 311.
 — pyridon 269; Hydroxy-
 methylat 269.
 — lutidon 276.
 Methyltoluidino-phthalimido-
 propan 493.
 — propylphthalimid 493.
 Methyltriaceton-alkamin 12.
 — alkaminmethyläther 13.
 — amin 250.
 Methyltrichlor-oxypropyl-
 chinolin 121.
 — oxypropylpyridin 59.
 — propenylchinolin 121.
 Methyltrimethylen-carbo-
 styryl 125, 327.
 — chinolon 327.
 — dihydrocarbostyryl 320.
 — dihydrochinolon 320.
 Methyltrioxybutylpyridi-
 niumhydroxyd 199.
 Methyltriphenyl-pyrrolidon
 360.
 — pyrrolon 362.
 Methyl-tropiniumhydroxyd
 34.
 — tropyläther 18.
 — veratrylchinaldon 616.
 Methylvinyl-diaceton-alkamin
 10; Hydroxymethylat 11;
 Mandelsäureester 10.
 — alkaminmethyläther 10.
 Milchsäuretropylester 22.
 Monooxy-Verbindungen
 $C_nH_{2n-1}ON$ 236.
 — $C_nH_{2n-3}ON$ 254.
 — $C_nH_{2n-5}ON$ 267.
 — $C_nH_{2n-7}ON$ 279.
 — $C_nH_{2n-9}ON$ 282.
 — $C_nH_{2n-11}ON$ 301.
 — $C_nH_{2n-13}ON$ 322.
 — $C_nH_{2n-15}ON$ 328.
 — $C_nH_{2n-17}ON$ 334.
 — $C_nH_{2n-19}ON$ 345.
 — $C_nH_{2n-21}ON$ 354.
 — $C_nH_{2n-23}ON$ 356.
 — $C_nH_{2n-25}ON$ 359.
 — $C_nH_{2n-27}ON$ 361.
 — $C_nH_{2n-29}ON$ 364.
 — $C_nH_{2n-31}ON$ 367.
 — $C_nH_{2n-33}ON$ 367.
 — $C_nH_{2n-35}ON$ 368.
 Monoxy-Verbindungen
 $C_nH_{2n+1}ON$ 1.
 — $C_nH_{2n-1}ON$ 14.
 — $C_nH_{2n-3}ON$ 43.
 — $C_nH_{2n-5}ON$ 43.
 — $C_nH_{2n-7}ON$ 60.
 — $C_nH_{2n-9}ON$ 68.
 — $C_nH_{2n-11}ON$ 77.
 — $C_nH_{2n-13}ON$ 123.
 — $C_nH_{2n-15}ON$ 128.
 — $C_nH_{2n-17}ON$ 132.

Monoxy-Verbindungen
 $C_nH_{2n-19}ON$ 137.
 — $C_nH_{2n-21}ON$ 149.
 — $C_nH_{2n-23}ON$ 151.
 — $C_nH_{2n-25}ON$ 155.
 — $C_nH_{2n-27}ON$ 157.
 — $C_nH_{2n-29}ON$ 158.
 — $C_nH_{2n-31}ON$ 159.
 — $C_nH_{2n-37}ON$ 159.
 Morphothebain 205.
 Morphothebainhydroxy-
 methylat 206.

N.

Naphthal-anil 527.
 — bromimid 528.
 — chlorimid 528.
 — imid 527.
 — imidin (Bezeichnung) 332.
 Naphthalin-azopyrrol 267.
 — dicarbonsäureimid 526,
 527.
 — indolindigo 545.
 — indolindolignon 544.
 Naphthaloxim 527.
 Naphthalsäure-anhydrid,
 Oxim 527.
 — imid 527.
 Naphthalyl-hydroxylamin
 527.
 — phenylhydrazin 528.
 Naphthisatin 524, 525.
 Naphtho- s. auch Benzo-.
 Naphtho-chinolinchinon 531.
 — chinophthalon 551.
 — dioxindol 590.
 — lactam 328.
 — phenanthridon 358.
 Naphthostyryl 328.
 Naphthostyryl-chinon 568.
 — essigsäure 329.
 — phenylessigsäure 329.
 — toluylsäure 329.
 Naphthoxindol 128, 331, 332.
 Naphthoynaphthostyryl 329.
 Naphthylacetylmalimid 601.
 Naphthylamino-acridinchlor-
 methylat 336.
 — äthylphthalimid 492.
 — citraconsäurenaphthyl-
 imid 558.
 — phthalimidoäthan 492.
 Naphthyl-brenzweinsäure-
 imid 385.
 — citraconimid 407.
 — dibenzoyltartrimid 625.
 — hydrazonopyrrolenin 267.
 — iminobrenzweinsäure-
 naphthylimid 558.
 — malimid 601.
 — malonimid 368.
 — naphthalimid 527.
 — phthalimid 469.

Naphthyl-succinimid 376.
 — tartrimid, Naphthylimid
 626.
 Nitraminomethylbenzoesäure
 287.
 Nitro-acetaminophenyl-
 phthalimid 495.
 — acetoxyacetyindol 73.
 Nitroacetyl-anilinocitracon-
 imid 409.
 — citraconylphenylhydrazin
 409.
 — isatin 457.
 — pyrrol 272.
 Nitroacridon 337, 338.
 Nitroäthoxy-äthylchinoli-
 niumhydroxyd 98.
 — chinolon 82, 90, 98.
 — methylchinoliniumhydr-
 oxyd 98.
 Nitroäthyl-carbostyryl 309.
 — chinolon 309.
 Nitro-alizarinblau 632.
 — aminonaphthoesäure,
 Lactam 330.
 — aminophthalimido-
 diphenyl 497.
 — anilinocitraconimid 409.
 — anilinophthalimid 503.
 — anthrachinonchinolin 541,
 542.
 — anthrachinonopyridin 541,
 542.
 — apocinchen 148.
 — atropin 31.
 — benzaldehydindogenid 349.
 — benzaldehydisoindogenid
 349.
 Nitrobenzal-diacetonamin
 300.
 — indoxyl 349.
 — oxindol 349.
 — phthalimidin 350.
 Nitro-benzaminophenyl-
 piperidon 239.
 — benzoacridon 358.
 — benzoylpiperidon 238.
 — benzoyltetrahydropyridin-
 aldehyd 257.
 Nitrobenzyl-mercaptoacridin
 133.
 — papaveriniumhydroxyd
 227.
 — phthalimid 467.
 — succinimid 376.
 Nitro-bromphenylcampheroyl-
 hydrazin 422.
 Nitrocampaferoyl-brom-
 phenylhydrazin 422.
 — dibromphenylhydrazin 422.
 — phenylhydrazin 422.
 Nitrocarbostyryl 81.
 Nitrocarbostyryl-äthyläther
 82.
 — methyläther 81, 82.

- Nitro-chinolinaledehyd 322, 323.
 — chinolyindandion 544.
 — chinophthalon 544.
 — citraconylphenylhydrazin 409.
 — cyanbenzylphthalimid 486.
 — cytosolin 117.
 — diacetyloxindol 73.
 — diacetylpyrrol 424.
 — dibromphenylcampheroylhydrazin 422.
 Nitrodimethyl-carbostyryl 315.
 — chinolon 315.
 — chinolyindandion 548.
 — chinophthalon 548.
 — dioxohydrindylchinolin 548.
 — oxindol 294.
 — pyridon 52, 54.
 Nitrodioxo-hydrindylchinolin 544.
 — hydrindylpyridin 532.
 — methyltetrahydropyridin 406.
 Nitrodioxo-acridon 613, 614.
 — chinolin 176.
 — dioxodihydropyridin 626.
 — methylpyridin 164.
 — pyridincarbonsäure 172.
 Nitro-diphtthalimidoxylol 496.
 — isatin 456.
 Nitroisatin-oximbenzyläther 457.
 — phenylhydrazon 457.
 — semicarbazon 457.
 Nitromethoxy-benzylphthalimid 475.
 — chinolin 81, 82, 90, 98.
 — methylcarbostyryl 587.
 — methylchinoliniumhydroxyd 90.
 — methylchinolon 587.
 — phenylacridin 156, 157.
 — phenylisochinolin 140.
 — phenylpyrrolon 588.
 Nitromethyl-äthyltrimethylencarbostyryl 328.
 — äthyltrimethylenchinolon 328.
 — benzalphthalimidin 352.
 — benzylphthalimid 467, 468.
 — carbostyryl 308, 309.
 — chinolon 308, 309.
 — chinolyindandion 546.
 — chinophthalon 546.
 — isocarbostyryl 312.
 — isochinolon 312.
 — isopropylphenylphthalimid 468.
 — papaveriniumhydroxyd 228.
 — phenylphthalimid 466.
 — phenylsuccinimid 375.
 Nitromethyltrimethylencarbostyryl 327, 328.
 — chinolon 327, 328.
 Nitro-naphthalsäureimid 530.
 — naphthostyryl 330.
 — naphthostyrylchinon 568.
 — nitrophenyldihydrochinazolin 288.
 — oxindol 285.
 — oxomethyläthyljulolin 328.
 — oxomethyljulolin 327, 328.
 Nitrooxy-äthylchinoliniumhydroxyd 81.
 — benzylphthalimid 474.
 — chinaldin 105.
 — chinolin 81, 90, 91, 98, 100.
 — chinolinhydroxyäthylat 81.
 — diäthylphenylchinolin 148.
 Nitrooxydimethyl-chinolin 117.
 — chinoliniumhydroxyd 110.
 — pyridin 52, 54.
 Nitrooxy-dioxopyrrolin 555.
 — maleinsäureimid 555.
 — methoxyphenylpyrrol 177.
 — methoxyphthalsäureimid 629.
 — methylchinolin 105, 110, 111, 112.
 — methylphenylchinolin 142.
 — phenylacridin 157.
 — phenylchinolin 138.
 — phenylisochinolin 140.
 — pyridin 48.
 Nitro-papaveraldin 636.
 — papaverin 228.
 — papaverinhydroxymethylat 228.
 — phenacylphthalimid 479.
 Nitrophenyl-acetylcitraconylhydrazin 409.
 — brenzweinsäureimid 384.
 — campheroylhydrazin 422.
 — chinaldylcarbinol 145.
 — citraconylhydrazin 409.
 — milchsäurelactam 288.
 — phthalimid 465, 466.
 — phthalylhydrazin 503.
 — picolylcarbinacetat 124.
 — picolylcarbinbenzoat 125.
 — picolylcarbinol 124.
 — picolylketon 332.
 — pyrrolaldehydnitroanil 271.
 — succinimid 374, 375.
 Nitrophthalimidin 287.
 Nitrophthalimido-acetophenon 479.
 — methylbenzonitril 486.
 Nitrophthalsäure-äthylimid 506, 507.
 — anil 506, 507.
 — imid 505, 506.
 Nitrophthalsäure-methylimid 506.
 — nitroanil 506, 507.
 — tolylimid 506, 507.
 Nitro-phthalylbenzidin 497.
 — phthalylphenylhydrazin 503.
 — propionylantranil 282.
 — propionylantranilsäure, Lactam oder Azlacton 282.
 — propylphthalimid 463.
 — pyridylacetophenon 332.
 — pyridylindandion 532.
 — pyromekazon 561.
 — pyromekazonsäure 197.
 — pyrophthalon 532.
 Nitroso- s. auch Oximino-.
 Nitroso-acetoxyindol 73.
 — acetyloxindol 73.
 — äthoxyindol 73.
 — äthoxytetrahydrochinolin 65.
 — aminokairolin 430.
 — aminomethyltetrahydrochinolin 430.
 — benzalacetamin 300.
 — benzoyloxindol 73.
 — benzoyloxyindol 73.
 — benzylphthalimidin 343.
 — benzylpiperidon 297.
 — bromphenylcampheroylhydrazin 421.
 Nitrosocampheroyl-bromphenylhydrazin 421.
 — dibromphenylhydrazin 421.
 — phenylhydrazin 421.
 Nitroso-camphidon 266, 267.
 — chloracetyltetrahydrochinolin 296.
 — corydaldin 606.
 — dibromphenylcampheroylhydrazin 421.
 — dimethoxyoxotetrahydroisochinolin 606.
 — dimethoxyphthalimidin 604.
 — dimethylisopropylpiperidon 253.
 — dimethyloxindol 294.
 — dimethylphenylpiperidon 300.
 — dimethylpyrrol 273.
 — dioxindol 580.
 — dioxymethylpyridin 561.
 — diphenylbenzylpyrrolon 363.
 — diphenylpyrrol 355.
 — granatonin 262.
 — hemipinimidin 604.
 — indol 301.
 Nitroso-indoxyl 73.
 — indoxyläthyläther 73.

- Nitroso-isobutyrdiacetonamin 253.
— methoxytetrahydrochinolin 65.
Nitrosomethyl-acetylbornylenopyrrol 301.
— indol 312.
— indolin 290.
— phenylindol 350.
— phenylpyrrol 324.
— phenyltetrahydrochinolin 344.
— pyrrolidon 239.
— tetrahydrochinolin 292.
Nitroso-naphthylindol 360.
— nortropinon 260.
Nitrosooxy-chinolin 518, 519.
— dimethylpyrrol 274.
— indol 73.
— methylcarbostyryl 585.
— methylchinolin 519, 520.
— methylchinolon 585.
— methyltetrahydrochinolin 67.
— phenylindol 347.
— tetrahydrochinolin 61, 65.
Nitroso-papaverin 228.
— pavin 213.
Nitrosophenylamino- s. Phenylnitrosamino.
Nitrosophenyl-campheroylhydrazin 421.
— indol 345.
— phthalylhydrazin 503.
— succinylhydrazin 381.
— tetrahydrochinolin 343.
Nitroso-phthalimidin 287.
— phthalylphenylhydrazin 503.
— pseudogranatolin 42.
— pyrrol 268.
— pyrrolidon 238.
— succinylphenylhydrazin 381.
— tetrahydrochinolin 290.
— tetrahydropapaverin 212.
— tetramethylpiperidon 251.
— tetramethylpyrrolidon 248.
— triacetamin 251.
— trimethylpiperidon 247.
— triphenylpyrrol 365.
— vinylacetamin 247.
Nitro-styrylpyridylketon 340.
— tetraoxopiperidin 571.
— trimethyloxindol 294.
— trimethylphenylphthalimid 468.
— trimethylpyridon 275.
— trioxopyrrolidin 555.
— trioxotetrahydropyridin 561.
— trioxypyridin 197.
— triphenylpyrrolenin, Anhydrid 366.
Nitrotropoyltropein 31.
Nityltropein 33.
Nomenklatur:
Aza (Präfix) 301 Anm. 2;
Indigoid 544 Anm.;
Indogenid 349 Anm. 1;
Indolignon 544 Anm;
Isatogen 347 Anm. 1;
Isoindogenid 349 Anm. 2.
Nor-campfersäureimid 414.
— hyocycin 16.
— pseudotropanol 15, 38.
— pseudotropin 15, 38.
— pseudotropincarbonsäure 41.
— tropanol 15.
— tropanon 257.
— tropin 15.
— tropincarbonsäure 37.
— tropinon 257.
— tropinoncarbonsäure 260.
O.
Okt- s. auch Okt.
Octylphthalimid 464.
Önanthdiaceton-alkamin 14.
— amin 254.
Önantholactam 242.
Okt- s. auch Okt.
Oktahydrocarbostyryl 263.
Oximinomethylchinuclidin 264.
— dimethylpyrrolenin 273.
— dimethylpyrroleninnoxid 274.
— diphenylpyrrolenin 355.
— indolenin 301.
— indoxyl 443.
— malonyltetrahydrochinolin 568.
Oximinomethyl-dihydroindolenin 290.
— indolenin 312.
— phenylindolenin 350.
— phenylpyrrolenin 324.
— phenyltetrahydrochinolin 344.
— tetrahydrochinolin 292.
— tropanon 415.
Oximinomethyl-naphthalid 527.
— naphthylindolenin 360.
— oxindol 443.
— phenylindolenin 345.
— phenylindoleninnoxid 347.
— phenyltetrahydrochinolin 343.
— phthalid 500.
— phthalimidin 460.
— pyrrolenin 268.
— tetrahydrochinolin 290.
— triphenylpyrrolenin 365;
Carbanilsäurederivat 366.
— vinylchinuclidin 278.
Oximinovinylchinuclidinhydroxymethylat 278.
Oxindol 282.
Oxo- s. auch Keto-
Oxoacetyl-indolin 589.
— phenyliminophenylacetylphenylpyrrolidin 514.
— tetrahydroisochinolin 290.
Oxoäthylaminotetrahydrochinolin 289.
Oxoäthyl-carbazol 342.
— chinolin 324.
— chinuclidin, Oxim 264.
— dihydrochinolin 114, 115.
— dihydroisochinolin 117.
— diisopropylindol 321.
Oxoäthylidenisindolin 317.
Oxoäthyl-indol 316.
— indolin 292.
— isoindolin 295.
— isopropylpyrrol 277.
— piperidin 243.
— pyridin 279.
— pyrrol 271.
— tetrahydrochinolin 289, 295.
Oxoamino-tetrahydrochinolin 289.
— tetramethyltetrahydropyridin 395.
— trimethyltetrahydropyridin 395.
Oxo-amyldihydrochinolin 122.
— amylypyridin 282.
— benzalindolin 349.
— benzalisoindolin 350.
— benzoindolin 331, 332.
Oxobenzoyldihydro-chinolin 595.
— pyridin 590.
Oxobenzoylendihydrochinolin 596.
Oxobenzoyloximino-piperidin 383.
— pyrrolidin 372.
Oxo-benzoyltetrahydroisochinolin 290.
— benzylisoindolin 343.
— benzylpiperidin 297.
Oxobis-diphenylaminophthalimidotetrahydrofuran 500.
— oxyphenylindolin 618.
— oxyphenylisoindolin 619.
— phenylhydrazonoanilino-methyltetrahydropyridin 561.
Oxo-butylidiphenylpyrrolin 353.
— butylpyridin 281.
— carboxyphenyliminophenylcarboxyphenylpyrrolidin 514.

- Oxo-chlorphenyliminophenyl-
 chlorphenylpyrrolidin 513.
 — dekahydrochinolin 263.
 Oxodiäthyl-indolin 299.
 — propylindolenin 321.
 — pyrrol 277.
 Oxo-dibenzalgranatanin 359.
 — dibenzylindolin 361.
 Oxodihydro-acridin 335.
 — benzoacridin 357, 358.
 — benzochinaldin 135.
 — benzolepidin 135.
 — benzophenanthridin 358.
 — chinolin 77, 83, 303.
 — cöramiden 361.
 — dibenzoacridin 365.
 — indol 69.
 — isochinolin 100.
 — phenanthridin 134.
 — pyridin 43, 48; N-Alkyl-
 derivate 268.
 Oxodimethyläthyl-chinolin
 326.
 — indolenin 319.
 — pyrrol 277.
 Oxodimethyl-benzindolin
 333.
 — chinolin 324, 325.
 — cinnamylpyrrolin 334.
 — dihydroacridin 343.
 — dihydrochinolin 115, 116,
 117.
 — dihydropyridin 51, 52, 53.
 — hexylpiperidin 254.
 — indol 316.
 — indolin 293, 294, 295.
 — isobutylpiperidin 253.
 — isopropylidenpyrrolidin
 263.
 — isopropylpiperidin 253.
 — oxyphenylpiperidin 583.
 — phenyldihydrochinolin 146.
 — phenyldihydropyridin 125.
 — phenylpiperidin 299.
 — pyrrolidin 242.
 — styrylpiperidin 321.
 Oxo-dioximinomethylgrana-
 tanin 563.
 — dioxylbenzalindolin 615.
 Oxodiphenyl-benzalpyrrolin
 366.
 — benzylpyrrolin 363.
 — dihydropyridin 149.
 — methylbenzalpyrrolin 367.
 — pyrrolidin 344.
 — pyrrolin 351.
 Oxo-ditolylindolin 361.
 — fluorenopyridin 357.
 — granatanin 261.
 — hexahydroacridin 125.
 — hydrindendioxotetra-
 hydroisochinolinspiran
 570.
 — hydrindylpyridin 341.
 Oxoimino-isochindolin 460.
 — oxymethylisochindolin 477.
 — phenyltetrahydroisochino-
 lin 534.
 — tetramethylpiperidin 395.
 — trimethylpiperidin 395.
 Oxo-indenochinolin 356, 357.
 — indenopyridin 334, 335.
 — indolin 69, 282.
 — isoamylidenisochindolin 320.
 — isobutylidihydroisochinol-
 in 122.
 — isobutylidenisochindolin 319.
 — isobutylisochindolin 299.
 — isochindolin 285.
 Oxoisopropyl-dihydrochinolin
 119.
 — dihydroisochinolin 121.
 — indolin 296.
 — tetrahydrochinolin 298.
 Oxomethylacridin 348.
 Oxomethyläthyl-carbazol 344.
 — chinolin 325, 326.
 — dihydrochinolin 119, 120.
 — diphenylpyrrol 356.
 Oxomethyl-äthylenmethylen-
 tetrahydropyridin 282.
 — äthylindol 317.
 — äthyljulolin 328.
 Oxomethyläthyl-phenylpyrrol
 326.
 — pyridin 281.
 — pyrrol 276.
 — trimethylendihydrochino-
 lin 328.
 Oxomethyl-benzalisoindolin
 352.
 — benzoyldihydrochinolin
 596.
 — benzoylendihydrochinolin
 597.
 — chinolin 322.
 Oxomethyl-dihydro-acridin
 341, 342.
 — benzochinolin 135.
 — chinolin 104, 107, 110, 112.
 — isochinolin 113, 114.
 — pyridin 49.
 Oxomethyl-diphenylindolin
 360.
 — indenopyridin 340.
 — indol 313.
 — indolin 290, 291.
 — isoindolin 291.
 — julolidin 320.
 — julolin 327.
 — methylenäthylentetra-
 hydropyridin 282.
 — oxybenzalpyrrolin 589.
 Oxomethylphenyl-dihydro-
 chinolin 143.
 — dihydroisochinolin 145.
 — dihydropyridin 123.
 — piperidin 318.
 — tetrahydropyridin 318.
 Oxomethyl-piperidin 240, 241.
 — pyrrol 270.
 — pyrrolidin 239.
 Oxomethyltetrahydro-chinolin
 108 Anm., 295.
 — pyridin 255.
 Oxomethyltrimethylen-di-
 hydrochinolin 125, 327.
 — tetrahydrochinolin 320.
 Oxo-naphthylindolenin, Oxim
 360.
 — nitrophenyliminophenyl-
 nitrophenylpyrrolidin 514.
 — nortropan 257.
 Oxooximino-dimethylphenyl-
 pyrrolidin 386.
 — dimethylpyrrolidin 386.
 — diphenylpyrrolin 536.
 — isoindolin 460.
 — methylpyrrolin 406.
 — oktahydroacridin 522.
 — piperidin 383.
 — pyrrolidin 372.
 Oxooxy-benzalindolin 593,
 594.
 — diäthylphenyldihydro-
 chinolin 192.
 — phenyldihydrochinolin 190.
 Oxoperinaphthindendicarbon-
 säureimid 569.
 Oxophenyl-äthylpyrrolpro-
 pylen 333.
 — dihydrochinolin 137, 138,
 139.
 — dihydroisochinolin 140.
 — dihydropyridin 123.
 — dimethylpyrrolpropylen
 334.
 Oxophenylhydrazono-anilino-
 dibenzindolin 540.
 — dimethylphenylpyrrolidin
 386.
 — dimethylpyrrolidin 386.
 — diphenylpyrrolin 536.
 — methyltetrahydropyridin
 411.
 — phenylisopropylphenyl-
 pyrrolin 539.
 — phenylmethoxyphenyl-
 pyrrolin 616.
 — phenyltolylpyrrolin 538.
 — trimethyltetrahydropyri-
 din 414.
 Oxophenylimino-diphenyl-
 pyrrolidin 513.
 — isobutylphenylpyrrolidin
 396.
 — isopropylphenylpyrrolidin
 391.
 — methylpentenylphenyl-
 pyrrolin 426.
 — methylphenyltetrahydro-
 indolin 426.
 — phenylisoindolin 466.

- Oxophenylimino-phenyliso-**
propylphenylpyrrolidin 517.
 — phenylstyrylpyrrolidin 521.
 — pyrrolidin 372.
 — pyrrolbuttersäure, Anhydrid 564.
Oxophenyl-indenopyridin 359.
 — indolenin, Azin 347.
 — indoleninoxid 347.
 — indolin 341.
 — indolylpropylen 356.
 — isopropylpyrrolpropylen 334.
 — methylpyrrolpropylen 333.
 — pyridyläthan 332.
 — pyridylpropan 333.
 — pyridylpropylen 340.
 — pyrrolidin 292.
 — pyrrolin 314.
 — pyrrolpropylen 332.
 — tetrahydrochinolin 343.
Oxo-pipecolin 240; s. auch 241.
 — piperidin 238.
 — piperolidin 261.
Oxopropyl-chinolin 325.
 — dihydrochinolin 118.
 — dihydroisochinolin 120.
 — isoindolin 297.
 — phenylpiperolidin 321.
 — piperidin 245, 246.
 — pyridin 280.
 — pyrrol 276.
Oxo-pyridylhydrinden 341.
 — pyrrolenin, Oxim s. Oximinopyrrolenin.
 — pyrrolidin 236.
 — salicylalindolin 594.
 — tetraäthylpyrrol 278.
Oxotetrahydro-chinolin 288.
 — isochinolin 290.
Oxotetramethyl-dihydrochinolin 122.
 — piperidin 249.
 — pyrrolidin 247.
 — tetrahydropyridin 260.
Oxotetraphenyl-pyrrolidin 367.
 — pyrrolin 368.
Oxo-tolubenzylisoindolin 344.
 — tolyldihydroisochinolin 144.
Oxotolylimino-methyltolylpyrrolidin 384.
 — phenyltolylpyrrolidin 514.
Oxotriäthylpyrrol 278.
Oxotrimethyl-benzalpiperidin 321.
 — chinolin 326.
 — diäthylpiperidin 254.
 — dihydrochinolin 120.
 — dihydropyridin 58.
 — indolin 297.
 — piperidin 246.
 — pyrrol 276.
Oxotrimethyl-pyrrolidin 245.
 — pyrrolin 575.
 — tetrahydropyridin 260.
Oxotriphenyl-pyrrolenin, Oxim 365.
 — pyrrolidin 360.
 — pyrrolin 362.
Oxo-Verbindungen s. Mono-oxo-Verbindungen, Dioxo-Verbindungen usw.
Oxovinyl-chinuclidin, Oxim 278.
 — methylenchinolyheptylen 353.
Oxyacetoxy-chinolin 173, 175.
 — isochinolin 176.
 — isopropylpyridin 166.
 — lepidin 179.
 — methylechinolin 179.
 — methylpyridin 163.
 — pyridin 161, 162.
 — tetrahydrochinolin s. Dioxytetrahydrochinolin, Acetylderivat.
Oxyacetyl-chinolin 589.
 — indol 72, 589.
 — isocarbostyryl 611.
 — lepidin 590.
Oxy-acridin 132.
 — acridol 186, 591.
 — acridon 591.
Oxyäthoxy-chinolin 172.
 — methylisocarbostyryl 204.
 — phenylisochinolin 191.
 — phenylpyridiniumhydroxyd 47.
 — pyridin 162.
 — pyridon 576.
Oxyäthyl-acridin 135.
 — benzylpiperidin 3.
 — bernsteinsäureanil 601.
 — carbostyryl 180, 586, 587.
 — chinolin 114, 115.
 — chinoliniumhydroxyd 84, 87, 94.
 — chinolon 586, 587.
 — dihydrodibenzoacridin 158.
 — dihydrophenanthridin 129.
 — diphenylbenzylpyrrolon 599.
 — indol 76.
 — isocarbostyryl 180, 181.
 — isochinolin 117.
 — isochinoliniumhydroxyd 102.
 — isopropylpiperidin 3.
 — oxyphenyläthylpyridin 185.
 — phenylechinolin 146.
 — phthalimid 469.
 — piperidin 2, 4.
 — propylpiperidin 3, 4.
 — propylpyridin 59.
 — pyridin 50, 51.
 — pyridon 405.
Oxyäthyl-tetrahydrochinolin 61, 64.
 — tropiniumhydroxyd 36.
Oxy-alizarinblau 637.
 — amidohydroisatin 437.
 — aminobenzoylbrenztraubensäure, Derivate des Lactams 630.
 — aminodihydrophenanthrencarbonsäure, Lactam 594.
 — aminohydroisatin s. Oxyamidohydroisatin.
 — amylichinolin 122.
 — anthraceninindolindigo 622.
 — anthrachinolinchinon 618.
 — anthrachinonopyridin 617, 618.
 — apocinchen 192.
Oxybenzal- s. auch Salicylal.
Oxybenzalchinaldin 149.
Oxybenzaldehyd-indogenid 593.
 — isoindogenid 594.
Oxybenzaldiacetonamin 583.
Oxybenzal-indoxyl 593.
 — lepidin 150.
 — oxindol 594.
Oxybenzhydryl-chinolin 158.
 — pyridin 150.
Oxybenzo-acridin 151, 152.
 — acridinhydroxymethylat 152.
 — acridol 193, 597.
 — acridon 597.
 — chinaldin 135.
 — chinolin 134.
Oxy-benzoesäuretropylester 23.
 — benzoinol 128.
 — benzolepidin 135.
 — benzolindolindigo 614.
 — benzooxindol 590.
Oxybenzoyl- s. auch Salicyl-.
Oxy-benzoylchinolin 595.
 — benzoylenchinolin 596.
Oxybenzoyl-indol 73.
 — isocarbostyryl 616.
 — lepidin 596.
Oxybenzoyloxy-chinolin 172.
 — lepidin 179.
 — methylechinolin 179.
Oxybenzoyl-pyridin 590.
 — tropein 23.
Oxybenzylchinoliniumhydroxyd 87, 95.
Oxybenzyliden- s. Salicylal.
Oxybenzyl-isocarbostyryl 191.
 — isochinolin 144.
 — isochinoliniumhydroxyd 103.
 — isochinolon 595.
 — lepidin 145, 146.
 — phthalimid 475.
 — phthalimidin 287.

- Oxybenzylpyridin** 123.
Oxybis-benziminotrimethyl-
lenimin 599.
 — **dibromoxyphenylphthal-**
imidin 622.
 — **methoxyphenylphthalimi-**
din 614, 621.
 — **oxymethylphenylphthal-**
imidin 622.
Oxybisoxyphenyl-naph-
thalimidin 623.
 — **phthalimidin** 620.
Oxybrom-camphersäureimid
 422, 423.
 — **naphthalsäureimid** 529.
 — **phenylchinolin** 138.
Oxybutyl-piperidin 12.
 — **pyridin** 58.
Oxy-camphersäureimid 419.
 — **carbazol** 128.
 — **carbomethoxymethyl-**
pyridiniumhydroxyd 47.
 — **carbostyrl** 171, 172, 173,
 306.
 — **carbostyrläthyläther** 172.
 — **carboxymethylpyridinium-**
hydroxyd, Anhydrid 47.
Oxycarboxyphenyl-citra-
conimid 408.
 — **citraconisoimid** 408.
 — **phthalimid** 487.
 — **phthalisoimid** 487.
 — **succinimid** 378.
 — **succinisoimid** 378.
Oxy-chinaldin 103, 104, 106.
 — **chinaldinaldehyd** 589.
 — **chinaldinhydroxymethylat**
 105.
 — **chinaldon** 178.
 — **chinolin** 77, 83, 84, 85, 91.
Oxychinolin-benzylbetain 87.
 — **glykuronsäure** 79, 94.
 — **hydroxyäthylat** 84, 87, 94.
 — **hydroxybenzylat** 87, 95.
 — **hydroxymethylat** 79, 84,
 86, 91, 94.
 — **methylbetain** 86; s. auch
 94.
 — **oxyd** 306.
Oxy-chinolon 306, 584, 585,
 587.
 — **chlorphenylpyridinium-**
hydroxyd 47.
Oxycitraconsäure-anil 556.
 — **tolylimid** 557.
Oxy-cöramiden 361.
 — **cyandihydrochinolin** 74.
 — **diacetoxypyridin** 196.
 — **diäthoxymethylisochinolin**
 204.
 — **diäthylindolenin** 299.
Oxydiäthylphenyl-carbostyrl
 192.
 — **chinolin** 147.
 — **tetrahydrochinolin** 132.
- Oxydiäthyl-phthalimidin** 582.
 — **piperidin** 12.
 — **pyridin** 59.
 — **tetrahydrochinolinium-**
hydroxyd 65.
Oxy-dibenzoacridin 158.
 — **dichlorphthalsäureimid**
 504.
Oxydihydro-benzoacridin 150.
 — **carbostyrl** 582.
 — **chinolin** 74.
 — **isochinolin** 75.
Oxydihydroisocumarin-car-
bonsäuretropylester 33.
 — **carboyltropein** 33.
 — **carboyltropeinhydroxy-**
methylat 35.
Oxydihydrophenanthranil
 594.
 — **diimidodiamidoisatin** 437.
 — **diiminodiaminoisatin s.**
Oxydiimidodiamidoisa-
tin.
Oxydimethoxy-benzoyltetra-
hydroisochinolin 199.
 — **dihydroisochinolin** 202.
 — **dimethyltetrahydroiso-**
chinolin 200.
 — **methoxyphenylchinolin**
 220.
Oxydimethoxymethyl-ben-
zoyltetrahydroisochinolin
 201.
 — **tetrahydroisochinolin** 200.
Oxydimethoxyphenylchinolin
 206.
Oxydimethoxypropyl-dimeth-
oxybenzylidihydroiso-
chinolin 232.
 — **veratryldihydroisochinolin**
 232.
Oxydimethoxy-tetrahydro-
isochinolin 199.
 — **trimethyltetrahydroiso-**
chinoliniumhydroxyd 201.
Oxydimethyl-acetonylisochi-
nolin 590.
 — **äthylchinolin** 122.
 — **chinolin** 115, 116, 117.
 — **diacetylpyridin** 606.
 — **hexylpiperidin** 14.
 — **indolenin** 293.
 — **isobutylpiperidin** 13.
 — **isopropylpiperidon** 575.
 — **phenylchinolin** 146.
 — **phenylpiperidin** 68.
 — **phenylpyridin** 125.
 — **pyridin** 51, 52, 53.
 — **stilbazol** 131.
 — **tetrahydrochinolinium-**
hydroxyd 64.
Oxy-dinitrophenylchinolin
 139.
 — **dioximinodekahydroacri-**
din 518.
- Oxy-dioxindol** 590.
 — **dioxindolhydrazon** 580.
Oxydioxo-dihydronaphtho-
chinolin 617, 618.
 — **dimethyldiäthylpyridin**
 606.
 — **isoindolin** 607.
 — **methylisoamylpyrrolidin**
 602.
 — **methylphenylpyrrolin** 556.
 — **methyltolylpyrrolin** 557.
 — **phenylpyrrolin** 553, 566.
 — **tetrahydroisochinolin** 508.
 — **tolylpyrrolin** 554.
Oxydiphenyl-acetylpyridin
 598.
 — **benzylpyridon** 599.
 — **benzylpyrrolon** 599.
 — **chinolin** 158.
 — **nitrobenzylpyrrolon** 599.
 — **pyridin** 149.
 — **pyrrolin** 136.
Oxy-formylchinaldin 589.
 — **granatanin** 41.
 — **hydrindylpyridin** 130.
 — **hydrindylpyridinhydroxy-**
methylat 130.
 — **hydrocarbostyrl** 582.
 — **indol** 68, 69.
 — **indolenin** 69.
 — **indolelessigsäure** 73.
 — **isatin** 449.
Oxyisatin-bisphenylhydrazon
 450.
 — **oxim** 449.
 — **phenylhydrazon** 450.
Oxyiso-amylchinolin 123.
 — **butylisocarbostyrl** 183.
 — **butylisochinolin** 122.
 — **carbostyrl** 176, 177.
 — **carbostyrlloxyd** 177.
 — **chinolin** 100, 101, 102, 103.
 — **chinolinhydroxybenzylat**
 103.
 — **chinolinhydroxymethylat**
 100; s. auch **Oxymethyl-**
isochinoliniumhydroxyd.
 — **chinolon** 588.
Oxyisopropyl-acridin 136.
 — **chinolin** 119.
 — **indol** 76.
 — **isocarbostyrl** 182.
 — **isochinolin** 121.
 — **phenylpyridyläthan** 127.
 — **piperidin** 8.
 — **pyridin** 57.
Oxy-kynurin 171, 174.
 — **lepidin** 107, 109.
 — **lepidinhydroxymethylat**
 108.
 — **lepidon vgl. Dioxylepidin.**
 — **lutidin** 51, 52, 53.
 — **lutidinhydroxymethylat**
 53.

- Oxymaleinsäure-anil 553.
 — tolylimid 554.
 Oxymethoxy-acetoxynitro-phenylchinolin 206.
 — äthylisochinolin 181.
 — äthylveratrylisochinoliniumhydroxyd 225.
 Oxymethoxybenzal- s. Vanillal.
 Oxymethoxy-chinaldin 178.
 — chinolin 173, 175.
 — chinolinhydroxymethylat 172.
 — dihydrochinaldinaldehyd 610.
 — hydrocarbostyryl 605.
 — isochinolin 176.
 — methoxyphenylcarbostyryl 219.
 Oxymethoxymethyl-chinaldiniumhydroxyd 178.
 — chinolin 178.
 — chinoliniumhydroxyd 172.
 — dimethoxybenzyltetrahydroisochinolin 210.
 — isochinolin 180.
 — pyridin 163.
 Oxymethoxymethylveratryl-isochinoliniumhydroxyd 223.
 — tetrahydroisochinolin 210.
 Oxymethoxy-oxotetrahydrochinolin 606.
 — oxymethyldihydrochinaldin 202.
 Oxymethoxyphenyl-carbostyryl 206.
 — chinolin 190.
 — chinolyläthylen 193.
 — isochinolin 191.
 — phthalimidin 604.
 — tetrahydrochinolylathan 185.
 Oxymethoxy-pyridin 162.
 — styrylchinolin 193.
 — trimethylchinolin 182.
 Oxymethyl-acetyldihydrobornylenopyrrol 578.
 — acridin 135.
 Oxymethyläthyl-carbostyryl 182.
 — chinolin 119, 120.
 — dihydrochinolin 76.
 — phthalimidin 582.
 — pyridin 57.
 Oxymethyl-benzoacridiniumhydroxyd 152.
 — benzochinolin 135.
 — benzoylechinolin 596.
 — benzoylechinolin 597.
 — benzylchinaldin 147.
 — benzyllepidin 147.
 — brommethylphthalimidin 313.
 — carbostyryl 179, 585, 587.
 Oxymethyl-chinaldiniumhydroxyd 105.
 — chinolin 103, 104, 106, 107, 109, 110, 111, 112, 113.
 — chinoliniumhydroxyd 79, 84, 86, 91, 94.
 — chinolon 585, 587.
 Oxymethyldihydro-chinolin 76.
 — cyclopentenopyrrol 43.
 — phenanthridin 129.
 Oxymethylen-indolenin 313.
 — tropinon 415.
 Oxymethyl-indol 76.
 — isoamylbernsteinsäureimid 602.
 — iscarbostyryl 180.
 — isochinolin 113, 114.
 — isochinoliniumhydroxyd 100, 102, 103.
 — isopropylchinolin 121.
 — julolin 122.
 — kynurin 178.
 — lepidiniumhydroxyd 108.
 — methylenindolenin 316.
 — naphthochinolin 135.
 Oxymethylphenyl-acridiniumhydroxyd 155.
 — benzoacridin 159.
 — chinolin 141, 142, 143.
 — dihydrobenzoacridin 158.
 — isochinolin 145.
 — pyridin 123.
 Oxymethyl-phthalimid 475; Imid 477.
 — phthalimidin 582.
 — piperidon 574.
 — pyridin 49, 50.
 — pyridiniumhydroxyd 46, 49.
 — pyridon 163, 576.
 — stilbazol 129.
 — tetrahydrochinolin 63, 66, 67.
 — trimethylenchinolin 125.
 — trimethylenidihydrochinolin 122.
 — vinylpyridin 60.
 Oxynaphthalimid 527.
 Oxynaphthalin-dicarbon-säureimid 612.
 — indolindigo 618.
 — indolindolignon 618.
 Oxynaphthal-oxim 612.
 — phenylhydrazon 612.
 Oxynaphthalsäure-anhydrid, Oxim 612; Phenylhydrazon 612.
 — anil 612.
 — imid 612.
 Oxynaphthalyl-hydroxylamin 612.
 — phenylhydrazin 612.
 Oxynaphtho-chinaldin 135.
 — chinolin 134.
 Oxynitrophenyläthyl-phenylpyridin 151.
 — pyridylathan 127.
 — pyridylketon 591.
 Oxynitrophenyl-chinolin 138.
 — chinolylathan 145.
 — isochinolin 140.
 — methylpyridylathan 126.
 — pyridylathan 124.
 Oxy-nortropan 15; s. auch 38.
 — oxindol 284.
 — oxindolsulfonsäure 439.
 Oxyoxoäthyl-chinolin 589.
 — diphenylpyridin 598.
 — indol 589.
 — indolenin 515.
 Oxyoxo-anilinomethylphenylpyrrolidin 363.
 — benzanilodiphenylpyrrolin 536.
 — benzoindolenin 524, 525.
 — benzoindolin 590.
 — benzylidihydroisochinolin 595.
 — butylpyridin 578.
 Oxyoxodihydro-acridin 591.
 — benzoacridin 597.
 — chinolin 172, 173, 174, 306, 584, 585, 587.
 — isochinolin 177, 588.
 — pyridin 161, 270, 576.
 Oxyoxodimethyl-chinolin 589.
 — indolenin 515.
 — isopropylpiperidin 575.
 — propylisochinolin 590.
 Oxyoxo-dioximinomethyläthylpiperidin 626.
 — dioxybenzylidihydroisochinolin 631.
 — diphenylbenzylidihydro-pyridin 599.
 — diphenylbenzylpyrrolin 599.
 — iminophenylpyrrolin 567.
 — indolenin 432.
 — indolin 284, 578.
 — julolin 522.
 Oxyoxomethyl-äthylchinolin 590.
 — äthylidihydrochinolin 182.
 — dihydrochinolin 178, 179.
 — dihydrocöramiden 364.
 — dihydroxyridin 163, 577.
 — dimethoxybenzylidihydroisochinolin 631.
 — indolenin 508, 509, 511.
 — isoindolin 582.
 Oxyoxo-oxymethyldihydro-pyridin 604.
 — pentamethylchinolin 590.
 Oxyoxophenyl-äthylidenpyrrolin 521.
 — benzalpyrrolin 538.
 — dihydroisochinolin 593.

Oxyoxophenyl-hydrazono-
methyldihydropyridin
604.

— isoindolin 592.

Oxyoxo-piperidin 574.

— piperolidin 576.

— pyridylbutan 578.

— pyrrolin 369, 575.

— tetrahydrochinolin 582.

— tetramethyltetrahydro-
pyridin 395.

— toluidinomethyltolylpyr-
rolidin 384.

— trimethyldihydropyridin
577.

— trimethylendihydrochino-
lin 522.

Oxyoxotrimethyl-phenyldi-
hydroacridin 598.

— pyrrolidin 574.

— tetrahydropyridin 394.

Oxy-oxo-Verbindungen

$C_n H_{2n-1} O_2 N$ 574.

— $C_n H_{2n-3} O_2 N$ 575.

— $C_n H_{2n-3} O_3 N$ 599.

— $C_n H_{2n-3} O_4 N$ 623.

— $C_n H_{2n-5} O_2 N$ 576.

— $C_n H_{2n-5} O_3 N$ 602.

— $C_n H_{2n-5} O_4 N$ 626.

— $C_n H_{2n-7} O_2 N$ 578.

— $C_n H_{2n-7} O_3 N$ 604.

— $C_n H_{2n-7} O_4 N$ 626.

— $C_n H_{2n-9} O_2 N$ 578.

— $C_n H_{2n-9} O_3 N$ 604.

— $C_n H_{2n-11} O_2 N$ 583.

— $C_n H_{2n-11} O_3 N$ 606.

— $C_n H_{2n-11} O_4 N$ 627.

— $C_n H_{2n-13} O_2 N$ 589.

— $C_n H_{2n-13} O_3 N$ 610.

— $C_n H_{2n-13} O_4 N$ 630.

— $C_n H_{2n-15} O_2 N$ 590.

— $C_n H_{2n-15} O_3 N$ 611.

— $C_n H_{2n-15} O_4 N$ 631.

— $C_n H_{2n-17} O_2 N$ 591.

— $C_n H_{2n-17} O_3 N$ 612.

— $C_n H_{2n-19} O_2 N$ 593.

— $C_n H_{2n-19} O_3 N$ 614.

— $C_n H_{2n-19} O_4 N$ 631.

— $C_n H_{2n-19} O_5 N$ 634.

— $C_n H_{2n-21} O_2 N$ 595.

— $C_n H_{2n-21} O_3 N$ 616.

— $C_n H_{2n-21} O_4 N$ 631.

— $C_n H_{2n-21} O_5 N$ 634.

— $C_n H_{2n-23} O_2 N$ 596.

— $C_n H_{2n-23} O_3 N$ 617.

— $C_n H_{2n-23} O_4 N$ 598.

— $C_n H_{2n-25} O_3 N$ 617.

— $C_n H_{2n-25} O_4 N$ 632.

— $C_n H_{2n-25} O_5 N$ 636.

— $C_n H_{2n-25} O_6 N$ 637.

— $C_n H_{2n-25} O_7 N$ 638.

— $C_n H_{2n-27} O_2 N$ 599.

— $C_n H_{2n-29} O_2 N$ 599.

— $C_n H_{2n-31} O_8 N$ 622.

Oxyoxy-äthylchinolinium-
hydroxyd 95.

— diäthylphenylchinolin 192.

— methylchinolin 179.

— methylphenylchinolin 191.

— methylpyridon 604.

— naphthalsäureimid 612.

— phenylchinolin 190.

— phenylphthalimidin 593.

Oxypentamethyl-piperidin 12.

— piperidiniumhydroxyd 11.

Oxyphenäthyl-chinolin 145,

146.

— piperidin 68.

— tetrahydrochinolin 131.

Oxyphenanthridin 134.

Oxyphenyl-acridin 155, 156,

157.

— acridinhydroxymethylat

155.

— acridyläthan 157.

Oxyphenyläthyl-acridin 157.

— chinolin 145.

— pyridin 124, 125.

— pyridyläthan 127.

Oxyphenyl-benzalpyrrolon

595.

— benzochinolin 157.

— brenzweinsäureimid 385.

— carbostyryl 190.

— chinaldin 142.

— chinolin 137, 138, 139.

— chinolyläthan 145, 146.

— chinolyläthylen 149, 150.

— citraconimid 408.

— citraconisoimid 408.

Oxyphenyldimethylpyridyl-

äthan 127.

— äthylen 131.

Oxyphenyl-imesatin 441.

— indol 135.

— isocarbostyryl 190.

— isochinolin 140, 141.

— isochinolon 593.

— isopropylchinolin 147.

— itaconimid 411.

— lepidin 143.

— lutidin 125.

— maleinimid 400.

— maleinisoimid 400.

— maleinsäureimid 566.

Oxyphenylmethyl-chinolyl-

äthylen 151.

— pyridyläthylen 129.

— tetrahydrochinolyläthan

132.

Oxyphenyl-oxyphenyl-

phthalimidin 598.

— phthalimid 473.

— pipridyläthan 68.

— propionyltropein 23, 24.

— propionyltropeinhydroxy-

methylat 34.

— pyridin 123.

— pyridiniumhydroxyd 47.

Oxyphenylpyridyl-äthan 124,

125.

— äthylen 128, 129.

— hydrinden 154.

Oxyphenyl-pyrocinchonimid

412.

— stilbazol 152.

— succinimid 376.

Oxyphenyltetrahydro-

chinolin 131.

— chinolyläthan 131.

Oxy-phthalimid 500.

— phthalimidobenzoessäure

487.

— phthalsäureanil 607, 608.

— phthalsäureimid 607.

— phthalylchinolin 618.

— picolin 49, 50.

— piperidon 574.

— piperolidon 576.

Oxypropionyl-indol 73.

— isocarbostyryl 611.

Oxypropyl-chinolin 118.

— isochinolin 120.

— phenylchinolin 147.

— phthalimid 471, 472.

— piperidin 4, 5, 7, 8.

— pyridin 56.

Oxy-pseudoflavenol 191.

— pyridin 43, 46, 48.

Oxypyridin-betain 47.

— hydroxymethylat 46, 49.

— hydroxyphenylat 47.

— oxyd 270.

Oxy-pyridon 161, 270, 576; s.

auch Dioxypyridin.

— pyridylhydrinden 130.

— pyromekazonsäure 603.

— pyrrolidin 1.

— pyrrolon 575, 576.

— stilbazol 128, 129.

— stilbazoldibromid 124.

— stilbazolin 68.

— styrylchinolin 149, 150.

— styrylpyridin 128, 129.

— succinimid 380.

— succinimidobenzoessäure

378.

— tetrachlornaphthalsäure-

imid 528.

Oxytetrahydro-acridin 125.

— chinaldin 66.

— chinolin 61, 62.

— naphthylphthalimid 475.

Oxytetramethyl-chinolin 122.

— chinolinaldehyd 590.

— formylchinolin 590.

— indoliniumhydroxyd 67.

— piperidin 42.

— piperidin 10, 12; Mandel-

säureester 10.

— piperidon 250.

— piperidonoxim 251.

— pyrrolidin 11.

— tetrahydropyridin 42.

Oxythujamenthonisoxim 575.
 Oxytolyl-äthylpyridin 126.
 — isochinolin 144.
 — methylpyridyläthan 127.
 — pyridiniumhydroxyd 47.
 — pyridyläthan 126.
 Oxy-triacetonamin 250.
 — trijodnaphthalsäureimid 529.
 Oxytrimethoxy-äthylnor-
 aporphin 215.
 — anilinothioformylnor-
 aporphin 215.
 — aporphin 215.
 — benzoynoraporphin 215.
 — berbin 216.
 — dimethylberbinium-
 hydroxyd 219.
 — methylberbin 216, 217.
 — methyltetrahydro-
 berbiniumhydroxyd 234,
 235; Anhydroverbindung
 234.
 — noraporphin 214.
 — tetrahydroberbinium-
 hydroxyd 233, 234 Anm.
 Oxytrimethyl-äthylpiperidin,
 Mandelsäureester 11.
 — anilinoformylpiperidin 11.
 Oxytrimethylbernsteinsäure-
 anil 601.
 — toluidid 602.
 — tolylimid 601.
 Oxytrimethyl-chinolin 120.
 — diäthylpiperidin 14.
 — dihydrochinolin 76.
 Oxytrimethylen-carbostyryl
 522.
 — chinolon 522.
 — diphtalimid 497.
 Oxytrimethyl-indolenin 297.
 — isochinolin 121.
 — piperidin 9.
 — pyridin 58.
 — pyridiniumhydroxyd 53.
 — pyrrolidon 574.
 — pyrrolin 575.
 Oxy-triphenylpyrrolidon 593.
 — tropin 33.
 Oxy-Verbindungen s. Mono-
 oxy-Verbindungen, Di-
 oxy-Verbindungen usw.

P.

Palmatin 233.
 Papaveraldin 634.
 Papaveraldin-hydroxyäthylat
 636.
 — hydroxymethylat 636.
 — oxim 635.
 — phenylhydrazon 636.
 Papaverin 220.
 Papaverinhydroxyäthylat
 225.

Papaverinhydroxy-benzylat
 226.
 — butylat 226.
 — isobutylat 226.
 — isopropylat 226.
 — methylat 224.
 — propylat 226.
 Papaverinol 232.
 Papaverinolhydroxy-äthylat
 233.
 — benzylat 233.
 — methylat 233.
 Papaverolin 220.
 Papaverolin-dimethyläther
 220.
 — dimethylätherhydroxy-
 methylat 223.
 — hydroxyäthylat 225.
 — hydroxybenzylat 226.
 — hydroxymethylat 222.
 — hydroxypropylat 226.
 — tetramethyläther 220.
 — trimethylätherhydroxy-
 äthylat 225.
 — trimethylätherhydroxy-
 methylat 223.
 Paratropin 2.
 Pavin 212, 213.
 Pektenin 169.
 Pelletierin 246.
 Pellotin 200.
 Pellotinhydroxymethylat 201.
 Pentachlor-dioxophenyl-
 piperidin 382.
 — oxotetrahydrochinolin 288.
 Pentamethylen-bistropinium-
 hydroxyd 37.
 — diphtalimid 493.
 Pentamethyl-piperidon 250.
 — pyrrolidon 248.
 Penta-oxy-Verbindungen
 $C_nH_{2n-45}O_5N$ 573.
 Penta-oxy-anthrachinono-
 pyridin 638.
 — dioxodihydronaphtho-
 chinolin 638.
 Penta-oxy-Verbindungen
 $C_nH_{2n-17}O_5N$ 232.
 — $C_nH_{2n-19}O_5N$ 232.
 Pentyl- s. Amyl-
 Phenacetylpyridin 332.
 Phenacyl-acetylnaphthalimi-
 din 548.
 — naphthalimidin 547.
 — naphthalimidinoxim 548.
 — oxychinolin 93.
 — papaveriniumhydroxyd
 227.
 — phthalimid 479.
 — pyridin 332.
 Phenäthylpyridylketon 333.
 Phenanthranil 354.
 Phenanthraniläthyläther 149.

Phenanthranilsäure, Lactam
 354; Äthyläther des Lac-
 tams 149.
 Phenanthrendicarbonsäure-
 imid 541.
 Phenanthridon 134.
 Phenol-iatin 618.
 — naphthaleinoxim 623.
 Phenolphthalein-anilid 620.
 — imid 619.
 — oxim 620.
 — phenylhydrazid 621.
 Phenoxy-äthylisochinolin 118.
 — äthylphthalimid 469.
 — amyolphthalimid 473.
 — brommaleinsäureimid 602.
 — butylphthalimid 473.
 — chinolin 79.
 — chlormaleinsäureimid 602.
 — isopropylisochinolin 121.
 — propylisochinolin 121.
 — propylphthalimid 472.
 Phenylacetyl-campheroyl-
 hydrazin 421.
 — citraconylhydrazin 409.
 — malimid 600.
 — naphthalylhydrazin 528.
 — oxindol 341.
 — pyrrolon 521.
 — tropein 19.
 Phenyl-acridon 336.
 — acridyläthylalkohol 157.
 Phenyläthyl- s. Phenäthyl-
 Phenylamino- s. Anilino-
 Phenylbenzaltetramsäure 538.
 Phenylbenzoyl-benzochinolin
 368.
 — chinolin 366.
 Phenylbenzoylen-phthalyl-
 pyrrol 570.
 — pyridin 359.
 Phenylbenzoyl-naphthalyl-
 hydrazin 528.
 — naphthochinolin 368.
 Phenyl-benzoyloxyäthyliden-
 pyrrolon 589.
 — benzoylphthalylhydrazin
 503.
 — benzylglutaconsäureimid
 539.
 Phenylbernsteinsäure-anil
 514.
 — imid 514.
 — tolylimid 515.
 Phenylbis-methoxyphenyl-
 phthalimidin 620.
 — oxyphenylphthalimidin
 620.
 Phenyl-brenzweinsäureimid
 384.
 — bromcitraconylhydrazin
 410.
 — bromdioxohydrindyl-
 pyridin 549.

- Phenyl-bromnaphthalylhydr-
 azin 529.
 — campheroylhydrazin 420.
 Phenylcarbaminyl- s. Anilino-
 formyl-.
 Phenyl-carbostyryl 138, 139.
 — chinaldylcarbinol 145.
 — chinolon 348.
 Phenylchinolyl-indandion 552.
 — isothiobarnstoff 99.
 — keton 355.
 — propylalkohol 147.
 Phenylchinophthalon 552.
 Phenylchloracetyl-tropein 19.
 — tropeinhydroxymethylat
 34.
 Phenyl-chloressigsäuretropyl-
 ester 19.
 — citraconimid 407.
 — citraconylhydrazin 409.
 — diacetylтарtrimid 624.
 — dibenzoyltartrimid 624.
 — dibrommethylsuccinyl-
 hydrazin 385.
 — dicinnamoyltartrimid 624.
 — dihydrocarbostyryl 343.
 — diisobutyryltartrimid 624.
 — dimethylsuccinylhydrazin
 387.
 Phenyldioxohydrindyl-chino-
 lin 552.
 — pyridin 549.
 Phenyl-diphenacetyltartrimid
 624.
 — dithiooxamid 368.
 Phenylen-bisdiphenylmalein-
 säureimid 537.
 — diphthalimid 494, 495.
 — dipyrocinchonimid 413.
 — disuccinimid 379, 380.
 — pyridinketon 334, 335.
 — pyrocinchonimidphthal-
 imid 494, 495.
 Phenylessigsäuretropylester
 19.
 Phenylglutaconsäure-anil 520.
 — imid 520.
 — tolylimid 521.
 Phenylglutarimid 383.
 Phenylglutarsäure-anil 516.
 — imid 516.
 Phenylglycylltropein 32.
 Phenylglykolyol-pseudotro-
 pein 40.
 — tropein 23.
 — tropeinhydroxyäthylat 35.
 — tropeinhydroxymethylat
 34.
 Phenylhydrazinochinolin-
 halogenmethylat 306.
 Phenylhydrazono-brenzwein-
 säureanil 557.
 — dimethylpyrrolenin 273,
 274.
 — methylindolenin 312.
 Phenylhydrazono-methyl-
 phenylpyrrolenin 324.
 — phenylindolenin 346.
 — phenylpyrrolenin 322.
 — pyrrolenin 267.
 Phenyl-hydrocarbostyryl 343.
 — imesatin 441.
 Phenylimino-äthylbernstein-
 säureanil 559.
 — äthylidiphenylpyrrolon
 522.
 — anilinovaleriansäure 383.
 Phenyliminobernsteinsäure-
 anil 554.
 — imid 553.
 Phenylimino-brenzweinsäure
 anil 557.
 — brombernsteinsäureanil
 555.
 Phenyliminochlorbernstein-
 säure-anil 555.
 — imid 555.
 — tolylimid 555.
 Phenyliminomethyl-indolenin
 312.
 — tropinon 415.
 Phenyliminophenyl-indolenin
 345.
 — isoindolin 286.
 — phthalimidin 466.
 Phenyl-indoleninylidenphe-
 nylhydrazinsulfonsäure
 347.
 — isatin 447.
 — isatogen 347.
 — isocarbostyryl 140, 311.
 — isochinolon 311, 349.
 — kyzaurin 137, 139.
 — lepidon 143.
 — lutidon 275.
 — maleinimid 400.
 — maleinylhydrazin 401.
 — malimid 600.
 — malonylhydrazin 368.
 — malonylpyridin 533.
 Phenylmercapto-methylphe-
 nyldihydroacridin 154.
 — tetramethyltetrahydro-
 pyridin 43.
 Phenyl-methylenphthalimidin
 313.
 — milchsäuretropylester 23.
 — naphthalimid 527.
 — naphthalindicarbonsäure-
 imid 542.
 — naphthalylhydrazin 528.
 — naphthostyrylessigsäure
 329.
 — nitraminocampfersäure-
 imid 422.
 — nitraminophthalimid 503.
 — nitrophenylacrylen 347
 Ann.
 — nitrosaminocampfersäure-
 imid 421.
 Phenylnitrosamino-phthal-
 imid 503.
 — succinimid 381.
 Phenylloxindol 341.
 Phenyl-oxo-äthylidenpyrrolon
 521, 589.
 — hydrindylpyridin 154.
 — naphthalylhydrazin 612.
 — nitrophenyläthylpyridin
 151.
 — styrylpyridin 152.
 Phenyl-phenyliminoisoindolin
 286.
 — phthalimid 464.
 — phthalimidin 286.
 — phthalimidinanil 286.
 — phthalylcadaverin 493.
 — phthalylhydrazin 502.
 — picolylalkin 124.
 — picolylcarbinol 124.
 — propionsäurenortropyl-
 ester 15.
 — propionsäuretropylester
 20.
 — pyridon 123, 270.
 Phenylpyridyl-äthylenglykol
 184.
 — carbinol 123.
 — diketon 530.
 — indandion 549.
 — keton 330, 331.
 — trimethylenglykol 184.
 Phenyl-pyrocinchonimid 412.
 — pyrocinchonylhydrazin
 413.
 — pyrophthalon 549.
 — pyrroleninylidenphenyl-
 hydrazinsulfonsäure 322.
 — pyrrolidon 237, 292.
 — pyrrolon 314.
 — pyrrylketon 324.
 — succinimid 374.
 — succinylhydrazin 381.
 — tartrimid 624, 625.
 — tetrachlornaphthalyl-
 hydrazin 528.
 — tetramethylsuccinyl-
 hydrazin 398.
 Phenylthio- s. auch Phenyl-
 mercapto-.
 Phenylthiocarbaminyl- s. Ani-
 linothioformyl-.
 Phenyl-thiosuccinimid 382.
 — trijodnaphthalylhydrazin
 529.
 — truxinsäureimid 539.
 Phoronsäureimid 560.
 Phthal-anil 464; Anil 466.
 — bromimid 501.
 — chlorimid 501.
 — dianil 466.
 Phthalid-anil 286.
 — carbonsäuretropylester 33.
 — carboyltropein 33.
 Phthalidyliden- s. Phthalyl-.

- Phthalimid 458; Imid 460.
Phthalimidin 285.
Phthalimid-Kalium 460.
— Natrium 460.
Phthalimido-acetessigsäure-
äthylester 490.
— aceton 477.
Phthalimidoacetone-diäthyl-
mercaptol 478.
— dibenzylmercaptol 478.
— diisomylmercaptol 478.
— diphenylmercaptol 478.
Phthalimido-acetophenon 479.
— acetoveratron 481.
— acetoxycetophenon 480.
— acetoxyerotonensäureäthyl-
ester 482.
— acetylveratrol 481.
— äthansulfonsäure 491.
Phthalimidoäthyl-alkohol 469.
— benzylsulfid 470.
— benzylsulfon 470.
— benzylsulfoxid 470.
— dimethylphenyläther 469.
— isothioureidoacrylsäure
490, 498.
— malonsäurediäthylester
488.
— mercaptan 470.
— mercaptoiminomethyl-
iminopropionsäure 490.
— phenyläther 469.
— phthalimidopropylsulfid
472.
— rhodanid 471.
— selenocyanat 471.
— tolyläther 469.
Phthalimido-allylmalonsäure-
diäthylester 489.
— amylmalonsäure 489.
— amylmercaptan 473.
— amylphenyläther 473.
— azobenzol 500.
— benzoessäure 485, 486.
— benzoessäureäthylester 486.
— benzolsulfonsäure 491.
— benzophenon 480.
— benzylmalonsäurediäthyl-
ester 489.
— bernsteinsäure 487.
— butantricarbonsäuredi-
äthylesternitril 490.
— buttersäure 483.
— buttersäureäthylester 483,
484.
— butylmalonsäure 489.
— butylphenyläther 473.
— butyrolactoncarbonsäure-
äthylester 500.
— butyrophenon 479.
— capronsäure 484.
— caprophenon 480.
— cyanpropylmalonsäure-
diäthylester 490.
— desoxybenzoin 480.
Phthalimidodimethoxy-aceto-
phenon 481.
— propiophenon 481.
Phthalimido-dimethyläther
476.
— diphenylamin 495.
— diphenylmethan 469.
— essigsäure 481.
— essigsäurechlorid 482.
— isocapronsäure 485.
— isopropylalkohol 471.
— isopropylmercaptan 472.
— isopropylrhodanid 472.
— isovaleriansäureäthylester
484.
— malonsäurediäthylester
487.
— mercaptobuttersäure 487.
— methoxybenzoessäure 487.
Phthalimidomethyl-aceto-
phenon 479.
— äthyläther 476.
— äthylketon 478.
— alkohol 475.
— benzonitril 486.
— benzophenon 480.
Phthalimido-naphthalinsul-
fonsäure 491.
— önanthophenon 480.
— önanthasäure 485.
— oxybenzoessäure 487.
— phenylessigsäure 486.
— phenylhydrazinomethan
477.
— phthalsäuredimethylester
489.
— pinen 464.
— propansulfonsäure 491.
— propionsäure 482, 483.
Phthalimidopropionsäure-
äthylester 482, 483.
— chlorid 483.
— phenylester 483.
Phthalimido-propionylessig-
säureäthylester 490.
— propionylveratrol 481.
— propiophenon 479.
Phthalimidopropyl-acetessig-
säureäthylester 490.
— alkohol 472.
— benzylmalonsäurediäthyl-
ester 490.
— malonsäurediäthylester
488.
— mercaptan 472.
— phenyläther 472.
— piperidin 493.
— rhodanid 472.
— selenocyanat 473.
Phthalimidorhodan-butter-
säuremethylester 487.
— propionsäureäthylester
487.
Phthalimidosalicylsäure 487.
Phthalimido-sulfonal 478.
— trimethylbenzophenon 490.
— valeriansäure 484.
— valerophenon 480.
Phthalimidoxim 460.
Phthaljodimid 502.
Phthalonimid 565.
Phthaloxim 500.
Phthalsäure-anhydrid, Ben-
zalhydrazon 503; Hydr-
azon 502; Isopropiden-
hydrazon 503; Oxim 500.
— ditropylester 22.
— imid 458.
Phthalyl-alanin 482, 483.
— alaninäthylester 482, 483.
— alaninphenylester 483.
— alanylchlorid 483.
— anthranilsäure 485.
— asparaginsäure 487.
— asparaginsäurebisdiphe-
nylamid 488.
— asparaginsäurediphenyl-
amid 488.
— benzidin 497.
— bromphenylhydrazin 502.
— chinolin 541, 542.
— chinolinchinon 573.
— dianisidin 498.
— glycin 481.
— glycyacetessigsäureäthyl-
ester 482, 491.
— glycychlorid 482.
— hydrazin 502.
— hydroxylamin 500.
— indol 540.
— leucin 485.
— naphthionsäure 491.
— naphthylendiamin 496.
— nitrobenzidin 497.
— nitrophenylhydrazin 503.
— phenylendiamin 493, 494.
— phenylhydrazin 502.
— semicarbazid 481, 503.
— sulfanilsäure 491.
— taurin 491.
— tropein 22.
— valinäthylester 484.
Picolyl-alkin 50, 51.
— carbinbenzoat 51.
— carbinol 50, 51.
Pikryl-s. auch Trinitrophenyl-
Pikryl-oxalimid 368.
— phthalimid 466.
Pinophoron, Isoxim daraus
263.
Pipecolyl-alkin 2, 4.
— carbinacetat 2.
— carbinbenzoat 2.
— carbinol 2, 4.
Piperidin-aldehyd 240; dimole-
kularer 240.
— aldehyddiäthylacetal
240.

Piperidinaldehydnitrophenyl-
hydrazon 240.
Piperidino-phthalimido-
methan 477.
— phthalimidopropan 493.
— propylphthalimid 493.
Piperidon 238.
Piperidyl-propionaldehyd 246.
— propylalkohol 8.
Piperolidon 261.
Propionyl-indoxyl 71, 73.
— isatin 448.
Propionyloxy-indol 71.
— isatin 449.
— phenylphthalimid 474.
— phenylsuccinimid 377.
Propionyl-pyridin 280.
— pyridinhydroxymethylat
280.
— pyrrol 276.
Propyl-acetylpiiperidin 244.
— benzoyltetrahydropyridyl-
keton 263.
— benzylconhydriniumhydr-
oxyd 6.
— bernsteinsäureanil 391.
— brenzweinsäureimid 384.
— conhydrin 6.
— oorydaldin 606.
— dioxindol 579.
Propylen-disuccinimid 379.
— pyridiniumhydroxyd 56,
57.
Propyl-glutaconsäure, Nitrit
166.
— isatin 447.
— isatinoxim 447.
— isocarbostryl 120.
— isopapaverin 229.
— kynurin 118.
— oxindol 284.
Propyloxy-pyrrolon 576.
Propyl-papaveriniumhydr-
oxyd 226.
— papaveroliniumhydroxyd
226.
— phenylpiperolidon 321.
— phthalimid 462.
— phthalimidin 297.
— phthalimidopropylmalon-
säurediäthylester 489.
— pipecolylcarbinol 3.
— piperidon 245, 246.
Propylpyridyl-alkin 58.
— carbinol 58.
— keton 281.
— ketonphenylhydrazon 381.
— ketonsulfophenylhydrazon
281.
— ketoxim 281.
Propyl-succinimid 373, 576.
— tartrimid 625.
— tetrahydropapaverin 211.
— triphenylpyrrolon 362.

Proto-catechualdehydindoge-
nid 615.
— catechusäuretropylester 31.
— catechuyltropein 31.
— papaverin 223; Ammoni-
umbase 223.
Pseudo-apokodein 188.
— atropin 24.
— conhydrin 4.
— conydrin 4.
Pseudocumidino-äthylphthal-
imid 492.
— phthalimidoäthan 492.
Pseudocumyl- s. Trimethyl-
phenyl.
Pseudo-flavenol 141.
— granatolin 41, 42.
— homatropin 40.
— hyocycamin 16.
— lutidostyryl 51.
— papaverin 222.
— pelletierin 261.
— pelletierinhydroxymethy-
lat 262.
— pelletierinoxim 262.
— tropanol 38.
— tropigenin 38.
— tropigenincarbonsäure 41.
— tropin 38.
Pseudotropin-carbonsäure 40.
— hydroxymethylat 40.
Pulenonisoxim 248.
Pyranthin 377.
Pyrensäureimid 569.
Pyridanthron 596.
Pyridochinon 423.
Pyridon 43, 48; N-Alkylderis-
vate 268.
Pyridyl-alkin 50.
— allylalkohol 60.
— benzylalkohol 123.
— carbinol 50.
— hydrindon 341.
— indandion 531, 532.
— mercaptan 45.
— propylalkohol 56, 57.
— thioglykolsäure 45.
— trimethylenglykol 166.
— trimethylenglykolacetat
166.
— trimethylenglykoldiben-
zoat 166.
Pyrocinchon-anil 412.
— imid 412.
— säureimid 412.
Pyrocinchonyl-phenylendi-
amin 413.
— phenylhydrazin 413.
— phthalylphenylendiamin
494, 495.
Pyrokomenaminsäure 161.
Pyromekazon 560.
Pyromekazon-hydrat 561.
— säure 196.
— säureoxyd 196.

Pyro-phthalin 531.
— phthalol 130.
— phthalon 531, 532.
Pyrophthalon-anil 532.
— imid 531.
— oxim 532.
— phenylhydrazon 532.
Pyrrol-aldehyd 270.
— aldehydnitrophenylhydr-
azon 271.
— aldehydphenylhydrazon
271.
— aldoxim 271.
Pyrrolblau A 438.
Pyrrolblau B 438; Disulfon-
säure 438.
Pyrrolidon 236.
Pyrrolidonesigsäure 237.
Pyrroyl-brenztraubensäure,
Anhydrid 564.
— brenztraubensäureanil,
Anhydrid 564.
Pyrrylurethan 254.

R.

Rhodan-äthylphthalimid 471.
— chinolin 99.
— phthalimidobuttersäure-
methylester 487.
— phthalimidopropionsäure-
äthylester 487.
— propylphthalimid 472.

S.

Salicyltropein 22.
Salicylalchinaldin 149.
Salicylaldehydisoindogenin
594.
Salicylal-lepidin 150.
— oxindol 594.
Salicylsäuretropylester 22.
Salpetersäuretropylester 33.
Schwefelsäureindolyester 71.
Schwefligsäure-äthoxymethyl-
indolyester 170.
— benzoindolyester 128.
— methylindolyester 69.
Selenacridin 134.
Selenoacridol 339.
Selenoacridol-benzyläther 134.
— dinitrophenyläther 134.
— methyläther 134.
— pikryläther 134.
Selenoacridon 339.
Stilbazolalkin 124.
Stilbendicarbonsäureimid 536.
Styryl-äthylpyrrylketon 333.
— carbazolyketon 362.
— dimethylpyrrylketon 334.
— indolyketon 356.

Styryl-isopropylpyrrolketon 334.
 — methylpyrrolketon 333.
 — pyridylketon 340.
 — pyrrolketon 332.
 Suberonisoxim 242.
 Succin-anil 374; Imidanil 375.
 — bromimid 380.
 — chlorimid 380.
 — imid 369; Anil 372; Bis-methylimid 372; Diimid 372.
 Succinimid-bisoximacetat 373.
 — bisoximbenzoat 373.
 — dioxim 372.
 Succinimidin 372.
 Succinimid-Nickel 371.
 Succinimido-benzoesäure 378.
 — benzolsulfonsäure 379.
 — benzonitril 378.
 — benzophenon 377.
 — essigsäureäthylester 378.
 — methoxybenzoesäure 379.
 — naphthalinsulfonsäure 379.
 — oxybenzoesäure 378.
 — phthalsäuredimethylester 379.
 — salicylsäure 378.
 Succinimid-oxim 372.
 — oximbenzoat 372.
 Succinjudimid 380.
 Succinyl-benzamidin 378.
 — chinaldin 530.
 — cyanamid 378.
 — glycinsäureäthylester 378.
 — hydroxylamin 380.
 — naphthionsäure 379.
 — phenylendiamin 379.
 — phenylhydrazin 381.
 — sulfanilsäure 379.
 — tropein 21.
 Sulfhydryl- s. Mercapto-.
 Sulfophenylhydrazonophenyl-indolenin 347.
 — pyrrolenin 322.
 Sulfuryl-bisdichlorpiperidon 239.
 — dipiperidon 239.

T.

Tartranil 624, 625.
 Tartryltropein 32.
 Teloidim 185.
 Terebinoyltropein 32.
 Terebinsäuretroplester 32.
 Tetrabrom-dioxomethyltetrahydropyridin 406.
 — imaseatin 456.
 — indophenin 455.
 — phenolphthaleinimid 621.
 — phenolphthaleinoxim 622.
 — pyrrolblau 455.

Tetrabromtropinon 260.
 Tetrachlor-bernteinsäureanil 381.
 — bernteinsäureimid 381.
 — dimethylphenylpyrrolidon 242.
 — glutaconimid 406.
 — isamid 453.
 — isamsäure 453.
 — naphthalsäureanhydrid, Oxim 528.
 — naphthalsäureimid 528.
 — naphthalylhydroxylamin 528.
 — naphthalylphenylhydrazin 528.
 — oxodihydrochinolin 303.
 — oxotetrahydrochinolin 288.
 — oxypyridin 44.
 — phenylpyrrolon 255.
 — phthalsäureanil 505.
 — phthalsäureimid 505.
 — pyridon 44.
 — pyrrolon 254.
 — tolylpyrrolon 255.
 Tetrahydro-acridon 125.
 — apocichen 132.
 — carvonisoxim 252.
 — chinolylpropionsäure, Lactam 319.
 — columbamin 216.
 — jatrorrhizin 216.
 — palmatin 216.
 — papaverin 209.
 — papaverolin 208.
 Tetrahydrophthalsäure-äthoxyanil 425.
 — anil 424.
 — imid 424, 425.
 — methoxyanil 425, 426.
 — oxyanil 424.
 Tetrahydropropylphenyl-azindon 321.
 Tetrahydropyridin-aldehyd 255; polymerer 256.
 — aldehydnitrophenylhydr-azon 256.
 — aldoxim 256.
 Tetramethoxy-aporphin 214.
 — berbin 216.
 — dimethylberbiniumhydr-oxyd 219.
 Tetramethoxymethyl-äthyl-berbiniumhydroxyd 219.
 — aporphiniumhydroxyd 215.
 — berbin 217.
 — tetradehydberbinium-hydroxyd 235.
 Tetramethoxytetradehydberbiniumhydroxyd 233.
 Tetramethyl-äthylpiperidon 250.
 — allylpiperidon 250.

Tetramethylbenzylpiperidon 250.
 Tetramethylbernteinsäure-aminocanil 397.
 — aminodiphenylylimid 398.
 — anil 397.
 — imid 397.
 — naphthylimid 397.
 — tolyylimid 397.
 Tetramethyl-chinolonaldehyd 590.
 — chlorbenzylpiperidon 250.
 — diacetyldihydropyridin 427.
 — dicyandihydrophthalsäure 166.
 — formylchinolon 590.
 — glutarsäureimid 398.
 — kynurin 122.
 — piperidon 249.
 — piperidonoxim 250.
 — pyrrolidon 247.
 — pyrrolidonoxim 248.
 — succinylbenzidin 398.
 — succinylphenylhydrazin 398.
 Tetrasäure (Bezeichnung) 369.
 Tetranitroacridon 338.
 Tetraoxodihydroisindolin 572.
 Tetraoxotetrahydro-anthracenopyridin 573.
 — isindol 572.
 — naphthochinolin 573.
 Tetraoxo-Verbindungen
 $C_{24}H_{22}-7O_4N$ 571.
 $C_{24}H_{22}-11O_4N$ 572.
 $C_{24}H_{22}-13O_4N$ 572.
 $C_{24}H_{22}-27O_4N$ 573.
 Tetraoxy-anthrachinono-pyridin 637.
 — aporphin 214.
 — dioxodihydronaphthochinolin 637.
 — methylberbin 216.
 — methylisochinolin 208.
 — pyridin 603.
 Tetraoxy-Verbindungen
 $C_{24}H_{22}-11O_4N$ 208.
 $C_{24}H_{22}-15O_4N$ 208.
 $C_{24}H_{22}-17O_4N$ 212.
 $C_{24}H_{22}-19O_4N$ 219.
 $C_{24}H_{22}-21O_4N$ 230.
 $C_{24}H_{22}-29O_4N$ 230.
 Tetraphenyl-pyrrolidon 367.
 — pyrrolon 363, 368.
 Thallin 61.
 Thebainol 205.
 Thioacridol 338.
 Thioacridol-äthyläther 133.
 — benzyläther 133.
 — dinitrophenyläther 133.
 — methyläther 133.

- Thioacridol-nitrobenzyläther 133.
 — pikryläther 133.
 Thio-acridon 338.
 — acridylbenzoat 133.
 — bernsteinsäureanil 382.
 — carbostyryl 82, 310.
 — chinolon 310.
 — isatin 457.
 — lutidon 54.
 — pyridon 45; N-Alkylderivate vgl. 268.
 — pyrrolidon 238.
 — succinanil 382.
 Thujamenthonisoxim 253.
 Thujonisoxim 266.
 Tolacyl-naphthalimidin 548.
 — phthalimid 479.
 Tolubenzyl- s. auch Xyl-yl.
 Tolubenzylphthalimid 467, 468.
 Toluidino-äthylphthalimid 491.
 — camphersäureimid 421.
 — chlormaleinsäuretolylimid 555.
 — citraconimid 409.
 — citraconsäuretolylimid 557, 558.
 — maleinsäuretolylimid 554.
 — phthalimidoathan 491.
 — phthalimidopropan 492.
 — propylphthalimid 492.
 Toluisatin 361.
 Toluol-azopyrrol 267.
 — sulfonysuccinimid 381.
 Toluylbenzaldiacetonalkamin 68.
 Toluylendiphtalimid 495, 496.
 Toluyloxy-dimethylphenylpiperidin 68.
 — trimethylpiperidin 10.
 Toluylyl-pyridin 332.
 — vinylacetonalkamin 10.
 Tolylyl-anthracyridon 540.
 — brenzweinsäureimid 384.
 — campheroylhydrazin 421.
 — citraconimid 407.
 — citraconylhydrazin 409.
 — glutaconsäure, Nitril 184.
 — glutarsäureanil 517.
 — glykolyltropein 31.
 — hydrazonopyrrolenin 267.
 Tolylimino-bernsteinsäuretolylimid 554.
 — brenzweinsäuretolylimid 557, 558.
 — chlorbernsteinsäuretolylimid 555.
 — toluidinvaleriansäure 384.
 Tolylyl-isocarbostyryl 144.
 — isochinolon 351.
 — malimid 600.
 Tolylnaphthalimid 527.
 Tolyloxy- s. Kresoxy-yl.
 Tolylyl-phthalimid 466.
 — picolyalkin 126.
 — picolycarbinol 126.
 — pyridylketon 332.
 — pyrrolidon 237.
 — succinimid 375.
 — tartrimid 625.
 — xeronsäureimid 415.
 Traubensäure-äthylimid 625.
 — anil 625.
 — benzylimid 625.
 — methylimid 625.
 — propylimid 625.
 Tri- s. auch Tris-yl.
 Triaceton-alkamin 12.
 — amin 42, 249.
 — aminoxim 250.
 — hydroxylamin 250.
 — hydroxylaminoxim 251.
 Triacetonin-äthylsulfid 43.
 — phenylsulfid 43.
 Triacetyldiphenolisatin 619.
 Triäthyl-acetonylidenindolin 321.
 — acetylpyrrol 278.
 — phenacal indolin 354.
 Tribrom-acetoxytropinon 576.
 — acetylpyrrol 272.
 — äthylphthalimid 461.
 — benzolazophenylindol 346.
 — dibromacetylpyrrol 272.
 — dimethylloxindol 291.
 — isatinoxim 456.
 — kynurin 84.
 — methoxychinolin 90.
 — oxindol 285.
 Tribromoxy-chinaldin 105.
 — chinolin 84, 89, 90, 98.
 — lepidin 109.
 — methylchinolin 105, 109.
 — phenylphthalimidin 581.
 Tribromphenylhydrazonophenylindolenin 346.
 Trichlor-acetoxychinolin 88, 96.
 — carbostyryl 80.
 — dioxoazahydrinden 431.
 — dioxymethylpyridin 164.
 Trichlormethyl-chinaldylcarbinol 118.
 — lepidylcarbinol 118.
 — phenylpyrrolon 255.
 — picolycarbinol 58, 57.
 — pyridon 270.
 Trichloroxo-anilindihydrochinolin 507.
 — dihydrochinolin 303.
 — phenyliminotetrahydrochinolin 507.
 Trichloroxy-chinolin 80, 88, 96.
 — propylacridin 136.
 Trichloroxypropyl-benzochinolin 136.
 — chinolin 118.
 — phenylpyridin 126.
 — pyridin 56, 57.
 Trichlor-oxypyridin 44, 49.
 — phenylpyridon 270.
 — phthalsäureimid 504.
 — pyridon 44, 49.
 — pyridylcyclopentantrion 568.
 Trijodnaphthalsäure-anhydrid, Oxim 529.
 — imid 529.
 Trijodnaphthalyl-hydroxylamin 529.
 — phenylhydrazin 529.
 Trimethoxy-acetoxymethylberbin 219.
 — trimethyltetrahydroisochinoliniumhydroxyd 201.
 Trimethyl-acetonylidenindolin 320.
 — acetyläpfelsäuretolylimid 602.
 — acetylpyridon 426.
 — äpfelsäureanil 601.
 — äpfelsäuretolylimid 601.
 — aminomethylcyclopentan-carbonsäure, Lactam 266.
 Trimethylanilino- s. Pseudocumidino-yl.
 Trimethyl-benzalpipерidon 321.
 — benzoxindol 333.
 — benzoylphenylphthalimid 480.
 Trimethylbernsteinsäure-äthoxyanil 394.
 — anil 393, 394.
 — imid 394.
 — naphthylimid 394.
 — tolylimid 394.
 Trimethyl-caprolactam 248.
 — chinoly lindandion 548.
 — chinophthalon 548.
 — cinnamoylmethylenindolin 356.
 — cyclopentandicarbonsäureimid 416; s. auch Camphersäureimid.
 — diacetyldihydropyridin 427.
 — diäthylpiperidon 254.
 — dibenzoyldihydropyridin 541.
 — dioxohydrindylchinolin 548.
 Trimethylendiphtalimid 493.
 Trimethyl-glutaconsäureanil 414.
 — glutarsäureimid 395.
 — indoleninaldoxim 319.

Trimethyl-isopropyliden-pyrrolidon 263.
 — kynurin 120.
 — oxindol 293, 297.
 — phenylphthalimid 468.
 — phenylsuccinimid 378.
 — piperidon 246.
 — piperidonoxim 247.
 — pyrantin 394.
 — pyridon 58, 274, 275.
 — pyridonanil 275.
 — pyrrolidon 245.
 — selenopyridon 276.
 Trimethylthiopiperidon-di-
 äthylmercaptop 247.
 — diphenylmercaptop 247.
 Trimethylthiopyridon 276.
 Trinitro-acetoxyphenyl-
 phthalimid 474.
 — äthylcarbostyryl 310.
 — äthylchinolin 310.
 — methylacridon 341, 342.
 — methylcarbostyryl 310.
 — methylchinolin 310.
 — oxyphenylphthalimid 474.
 Trinitrophenyl-s. auch Pikryl-
 Trinitrophenyl-mercaptoacri-
 din 133.
 — phthalimid 466.
 — selenacridin 134.
 Trioxo-äthylpiperidin 198, 560.
 — äthylpyrrolidin 559.
 — äthyltetrahydroisochinolin
 567.
 — dimethyl-diäthyl-dihydro-
 pyridin 606.
 — dimethylpiperidin 198.
 — lupetidin 198.
 Trioxomethyl-phenylpyrrolidi-
 n 556.
 — piperidin 198, 558.
 — tetrahydrochinolin 565.
 — tetrahydroisochinolin 565,
 567.
 — tolylpyrrolidin 557.
 Trioxo-nitrophenylhydrazono-
 piperidin 571.
 — phenylpyrrolidin 553, 566.
 — pipecolin 198, 558.
 — piperidin 197.
 Trioxotetrahydro-benzoacri-
 din 570.
 — chinolin 564.
 — isochinolin 565.
 — pyridin 560.
 Trioxotolylpyrrolidin 554.
 Trioxo-Verbindungen
 $C_nH_{2n-5}O_3N$ 553.
 $C_nH_{2n-7}O_3N$ 560.
 $C_nH_{2n-9}O_3N$ 563.
 $C_nH_{2n-11}O_3N$ 564.
 $C_nH_{2n-13}O_3N$ 564.
 $C_nH_{2n-15}O_3N$ 567.
 $C_nH_{2n-17}O_3N$ 568.

Trioxo-Verbindungen
 $C_nH_{2n-21}O_3N$ 569.
 $C_nH_{2n-23}O_3N$ 569.
 $C_nH_{2n-25}O_3N$ 570.
 $C_nH_{2n-27}O_3N$ 570.
 $C_nH_{2n-29}O_3N$ 570.
 $C_nH_{2n-31}O_3N$ 571.
 Trioxo-acridin 205.
 — äthylpyridin 198.
 — anthrachinonopyridin
 636, 637.
 — benzoacridin 208.
 — butylchinolin 204.
 — butylpyridin 198, 199.
 — chinaldin 204.
 — chinolin 202, 203.
 — dimethylpyridin 198.
 — dioxodihydronaphtho-
 chinolin 636, 637.
 — indol 580.
 — isochinolin 203.
 — lutidin 198.
 Trioxymethyl-chinolin 204.
 — isocarbostyryl 208.
 — isochinolin 204.
 — isochinolin 630.
 — pyridin 197, 198.
 Trioxo-oxomethyl-dihydro-
 isochinolin 208.
 — phenylisochinolin 206.
 — picolin 197, 198.
 — pyridin 196, 197.
 — pyridinoxid 196.
 — pyridon 603.
 — tropan 195.
 Trioxo-Verbindungen
 $C_nH_{2n-1}O_3N$ 195.
 $C_nH_{2n-3}O_3N$ 196.
 $C_nH_{2n-5}O_3N$ 199.
 $C_nH_{2n-7}O_3N$ 202.
 $C_nH_{2n-9}O_3N$ 202.
 $C_nH_{2n-11}O_3N$ 205.
 $C_nH_{2n-13}O_3N$ 205.
 $C_nH_{2n-15}O_3N$ 205.
 $C_nH_{2n-17}O_3N$ 205.
 $C_nH_{2n-19}O_3N$ 206.
 $C_nH_{2n-21}O_3N$ 208.
 Triphenyl-acetylpyrrolidon
 361.
 — phthalimidin 360.
 — piperidon 345.
 — pyrrolidon 360.
 — pyrrolon 350, 362.
 — tetraamäure 550.
 Triphthalimido-phenol 497.
 — propan 493.
 Tris- s. auch Tri-
 Tris-acetoxymethylpicolin
 198.
 — benzoylcyanid 567;
 Hydrat 630; Phenyl-
 hydrazon 568.
 — benzoyloxymethylpicolin
 199.
 Trioxymethyl-chinaldin 204.
 — picolin 198, 199.

Tris-oxymethylpicolinhydr-
 oxymethylat 199.
 — phthalimidoäthylamin
 492.
 — succinimidomethylamin
 377.
 Trisuccinamid 371.
 Tritopin 209.
 Tropacocain 39.
 Tropandiol 160.
 Tropanol 16.
 Tropanon 258.
 Tropantriol 195.
 Tropantrion, Anhydrid des
 Trioxims 562; Bisoxim-
 benzoat 562; Bisphenyl-
 hydrazon 563; Dioxim 562.
 Tropasäure-nortropylester 16.
 — pseudotropylester 40.
 — tropylester 24, 27.
 Tropeine 18, 24, 31.
 Tropenol 43.
 Tropigenin 15.
 Tropigenin-carbonsäure 37.
 — essigsäurehydroxymethyl-
 lat 37.
 — essigsäuremethylester-
 hydroxymethylat 37.
 Tropin 16.
 Tropin-betain 37.
 — cholin 36.
 — hydroxyäthylat 35.
 — hydroxyallylat 36.
 — hydroxybenzylat 36.
 — hydroxymethylat 34.
 — hydroxyvinylat 36.
 — methyläther 18.
 — neurin 36.
 Tropinon 258.
 Tropinon-hydroxymethylat
 259.
 — oxim 259; Hydroxymethyl-
 lat 259.
 — semicarbazon 259.
 Tropinoxid 33.
 Tropolin 15.
 Tropoyl-pseudotropin 40.
 — tropein 24, 27.
 Tropoyltropin-hydroxy-
 äthylat 35.
 — hydroxybenzylat 36.
 — hydroxymethylat 34.
 Truxinsäureanil 539.

U.

Uretropin 22.

V.

Valerolactam 238, 239.
 Valerylpyridin 282.
 Vanillal-chinaldin 193.
 — oxindol 615.
 Vanillinisocindogenid 615.
 Vanillodiacetonamin 606.

Verbindung $C_8H_8NBr_3$ 260.

- $C_8H_8O_4N$ 561.
- $C_8H_8ONCl_1$ 382.
- $C_8H_{16}ON$ 240.
- $C_7H_{10}O_4$ 414.
- $C_7H_{16}N$ 243.
- $C_7H_{17}N$ 243.
- $C_7H_{11}ON$ 575.
- $C_7H_{12}O_2N_2$ 575.
- $C_7H_{13}ON$ 575.
- $C_7H_{17}ON$ 242, 243.
- $C_7H_8ONCl_1$ 18.
- $C_7H_8ONCl_1$ 18.
- $C_7H_8ONCl_1$ 18, Zeile 8 v. o.
- $C_7H_8ONCl_1$ 18, Zeile 13 v. o.
- $C_7H_8ONCl_1$ 574.
- C_8H_8N 459.
- $C_8H_{10}O$ 262.
- C_8H_8ON 581.
- $C_8H_8O_2N_2$ 581.
- $C_8H_8O_6N$ 207.
- $C_8H_8O_4N_2$ 287.
- C_8H_8ON 429.
- $C_8H_8O_2N$ 287.
- $C_8H_{10}O_2N$ 298.
- $C_8H_{11}O_2N_2$ 372.
- $C_8H_{13}O_2N_2$ 626.
- $C_8H_8O_2N_2$ 481.
- $(C_8H_8ON)_x$ 77.
- $C_8H_{18}ON$ 251.
- $C_8H_{18}O_2N_2$ 427.
- $C_8H_{21}ON$ 243.
- $C_8H_{21}O_2N$ 251.
- $C_8H_8ONBr_4$ 83, 84, Zeile 14 v. o.
- C_8H_8ONI 83.
- $C_8H_8O_3NI$ 476.
- $C_8H_{12}O_2NBr$ 262.
- $C_8H_{15}ONBr_2$ 251; vgl. 263, Zeile 23 v. u.
- $C_{10}H_{21}N$ 252.
- $C_{10}H_7O_2N_2$ 567.
- $C_{10}H_8ON$ 94, 103 Anm.
- $C_{10}H_8O_2N_2$ 568.
- $(C_{10}H_{10}ON)_x$ 305.
- $C_{10}H_{11}ON$ 108.
- $C_{10}H_{13}O_4N$ 459.
- $C_{10}H_{16}ON$ 42, 265.
- $C_{10}H_{21}ON$ 252.
- $C_{10}H_{16}ONBr$ 422.
- $C_{11}H_{11}N$ 516.
- $C_{11}H_8NCl_1$ 516.
- $C_{11}H_{10}O_2N_2$ 464.
- $C_{11}H_{10}NCl_1$ 516.
- $C_{11}H_{11}ON$ 603.
- $(C_{11}H_{13}ON)_x$ 79.
- $C_{11}H_{18}ON$ 297.
- $C_{11}H_8O_2NCl_1$ 374.
- $C_{11}H_{10}O_2NCl_1P$ 375.
- $C_{12}H_{11}O_2N$ 522.
- $C_{12}H_{11}O_2N_2$ 631.
- $C_{12}H_{15}O_2N_2$ 371.
- $C_{12}H_{15}ON$ 320.
- $C_{12}H_{13}O_2N$ 485.

Verbindung $C_{12}H_{14}O_3N_2$ 318.

- $C_{12}H_{27}ON$ 252.
- $C_{12}H_{23}O_2NCl_1$ 382.
- $(C_{12}H_{17}O_2NS)_x$ 565.
- $C_{13}H_9O_2NCl_1$ 382.
- $C_{14}H_8O_6N_4$ 502.
- $C_{14}H_8O_4N$ 612.
- $C_{14}H_{10}O_2N_2$ 288.
- $C_{14}H_{11}ON$ 347.
- $C_{14}H_{11}O_2N$ 613.
- $C_{14}H_{14}O_2N_2$ 165, 166.
- $C_{14}H_{17}O_2N$ 401.
- $C_{14}H_{24}ON_2$ 242.
- $C_{14}H_7ONS_2$ 438.
- $C_{14}H_{11}O_4N_2S$ 71.
- $C_{14}H_{15}O_6N_2Cl$ 47.
- $C_{15}H_{12}O_7$ 565.
- $C_{15}H_{23}N$ 250.
- $C_{15}H_{11}O_2N$ 613.
- $C_{15}H_{13}O_2N$ 613.
- $(C_{15}H_{17}O_2NS)_x$ 565.
- $C_{16}H_{11}O_2N_2$ 437.
- $C_{16}H_{11}O_2N_2$ 437.
- $C_{16}H_{13}ON_4$ 437.
- $C_{16}H_{13}O_2N_4$ 437.
- $C_{16}H_{13}O_4N_4$ 437.
- $C_{16}H_{13}O_2N_2$ 402.
- $C_{16}H_{13}O_3N_2$ 437.
- $C_{16}H_{14}O_2N_6$ 437.
- $C_{16}H_{15}O_2N_2$ 402.
- $C_{16}H_{15}O_5N_2$ 630.
- $C_{16}H_{16}O_2N_2$ 437.
- $C_{16}H_{18}O_4N_2$ 167.
- $C_{16}H_{18}O_6N_4$ 420.
- $C_{16}H_{22}ONCl_1$ 250.
- $C_{17}H_{11}O_2N_2$ 568.
- $C_{17}H_{15}O_4N_2$ 583.
- $C_{17}H_{13}O_2N$ 148.
- $C_{17}H_{27}ON$ 252.
- $C_{18}H_{13}O_4N_2$ 565.
- $C_{18}H_{13}O_4N$ 148.
- $C_{18}H_{14}O_2N_2$ 367.
- $C_{18}H_{20}O_2N_2$ 83.
- $C_{18}H_{22}O_2N_2$ 168.
- $C_{18}H_{15}O_4N_2Br_2$ 584.
- $C_{20}H_{17}N_5$ 580.
- $C_{20}H_{40}N_2$ 253.
- $C_{20}H_{13}O_4N$ 613.
- $C_{20}H_{15}O_2N$ 547.
- $C_{20}H_{19}O_7N$ 628.
- $C_{20}H_{20}O_2N_2$ 108.
- $C_{20}H_{30}O_6N_2$ 635.
- $C_{20}H_{32}N_2Cl$ 252.
- $C_{20}H_{15}O_2NS$ 460.
- $C_{20}H_{16}O_4N_2Br_2$ 584.
- $C_{20}H_{19}O_2N_2I$ 94.
- $C_{20}H_{17}O_2N_2Br_2I$ 96.
- $C_{21}H_{16}N_5$ 511.
- $C_{21}H_{14}O_2N_2$ 460.
- $C_{21}H_{17}ON$ 534.
- $C_{21}H_{21}O_4N$ 234.
- $C_{22}H_{15}O_2N$ 361, 594.
- $C_{22}H_{15}O_2N$ 194.
- $C_{22}H_{27}O_2N$ 209.

Verbindung $C_{22}H_{10}O_2N_2S_2$ 438.

- $C_{22}H_{16}O_3N_2Cl$ 554.
- $C_{22}H_{23}O_2N_2Br$ 95.
- $C_{22}H_{15}O_5N$ 203.
- $C_{22}H_{10}O_3N$ 362.
- $C_{22}H_{24}O_4NCl_3$ 235.
- $C_{24}H_{17}O_4N_2$ 630.
- $C_{24}H_{18}O_5N_2$ 488.
- $C_{24}H_{17}O_6NS$ 460.
- $C_{24}H_{28}O_{10}N_2S$ 92.
- $C_{26}H_{17}O_7N$ 603.
- $C_{26}H_{28}O_2N_2$ 327.
- $C_{26}H_{33}O_4N_2$ 562.
- $C_{28}H_{36}O_5N_{10}$ 562.
- $C_{28}H_{26}O_2NCl_3$ 234.
- $C_{30}H_{22}N$ 343.
- $C_{30}H_{22}O_2N_2$ 367.
- $C_{30}H_{28}ON_2$ 130, Zeile 7 v. u.
- $C_{30}H_{28}ON_2$ 130, Zeile 5 v. u.
- $C_{31}H_{15}O_3N$ 571.
- $C_{31}H_{25}O_3N_2$ 104.
- $C_{31}H_{31}O_6N$ 235.
- $C_{32}H_{27}O_2N_2Cl$ 95.
- $C_{33}H_{27}O_2N_2$ 315.
- $C_{36}H_{25}O_3N_7$ 443.
- $C_{36}H_{27}O_2N_2$ 488; vgl. 500.
- $C_{37}H_{26}O_2N_6$ 441.
- $C_{39}H_{35}O_3N_2$ 327.

Vinyl-acetyl tropein 19.

- diacetonalkamin 9.
- diacetonalkaminicarbon- säureanilid 11.
- diacetonamin 246.
- diacetonaminnoxim 247.
- essigsäuretropylester 19.
- tropiniumhydroxyd 36.

W.

Weinsäureditropylester 32.

X.

- Xanthalin 634.
- Xeronsäureimid 415.
- Xylidino-äthylphthalimid 492.
- phthalimidoäthan 492.
- Xylil- s. auch Dimethyl- phenyl-.
- Xylylen-bisatropiniumhydr- oxyd 38.
- bispapaveriniumhydr- oxyd 227.
- bistropiniumhydroxyd 38.
- diphtalimid 496.
- Xylyliden-diphenylmalei- midin 367.
- phthalimidin 352.
- Xylil-phthalimid 467, 468.
- phthalimidin 344.

Z.

- Zimtsäure-pseudotropylester 40.
- tropylester 20.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze

siehe am Anfang des Bandes Seite XV und XVI.

Indian Agricultural Research Institute (Pusa)
LIBRARY, NEW DELHI-110012

This book can be issued on or before

Return Date	Return Date